# Studien über den elektrischen Leitungsmechanismus der Metalle

auf Grund von galvanomagnetischen Experimenten mit Molybdän- und Indium-Einkristallen

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Assad Foroud

aus Teheran (Iran)

Zivil-Ingenieur des Hindenburg-Polytechnikums in Oldenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 8. II. 1939.

Tag der Promotion: 20. IV. 1939.

1939

Druckerei und Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg-Aumühle

N7

Berichterstatter:

Dozent Dr. E. Justi.

Professor Dr. M. v. Laue.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER LIEBEN MUTTER
und dem
ANDENKEN MEINES VATERS
in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543922_0142

Erstes Kapitel.

# Über die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle.

## I. Elektronentheorie der elektrischen Leitfähigkeit im Magnetfeld.

Durch die bekannten Versuche von Tolman und Stewart[1]), Tolman, Karrer und Guernsey[2]) sowie Tolman und Mott-Smith[3]) wurde experimentell erwiesen, daß die Träger des elektrischen Stromes in Metallen die Elektronen sind.

Um eine atomistische Theorie der metallischen Leitfähigkeit aufzustellen, ist es notwendig zu wissen, in welchem Zustand sich die Leitungselektronen im Metall befinden. Die erste Theorie hierfür wurde hauptsächlich von Drude[4]) und Lorentz[5]) gemacht, die die Bewegungen der Elektronen im Metall wie die der Gasatome behandeln, um dann die Gesetze der kinetischen Gastheorie auch hier anzuwenden. Wendet man die von Maxwell-Boltzmann berechnete Geschwindigkeitsverteilung auf das „Elektronengas" an, so erhält man die Verteilungsfunktion

$$f_0 = A \cdot e^{-E/kT} \qquad (1)$$

(A = Konstante  k = Boltzmannsche Konstante
$E = {}^1/_2\, mv^2$ = kinetische Energie des Elektrons
T = abs. Temperatur).

Diese Verteilungsfunktion für das Elektronengas führte zunächst zu bemerkenswerten Anfangserfolgen. Sie lieferte nämlich (abgesehen von dem genauen Wert des Zahlenfaktors) bei hohen Temperaturen den richtigen Zusammenhang zwischen der elektrischen und der thermischen Leitfähig-

keit, wie er damals empirisch als Wiedemann-Franz'sches Gesetz [6]) bekannt war:

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = a \cdot T \qquad (2)$$

($\varkappa$ = Wärmeleitfähigkeit; $\sigma$ = elektrische Leitfähigkeit
a = Wiedemann-Franz'sche Zahl).

Die „Elektronengas"-Theorie führte aber später zu groben Widersprüchen mit der Erfahrung, in erster Linie bei der Frage des Beitrages der Elektronen zum Energieinhalt und damit zur spez. Wärme des Metalls. Was uns aber hier besonders interessiert ist das, daß für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes keine exakte theoretische Erklärung gefunden wurde. Ebenso liefert diese sogenannte „klassische Theorie" keine befriedigenden Resultate für die thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte. Die Theorie wurde von Sommerfeld [7]) mit Hilfe der Quantentheorie weiter entwickelt. Es wurde hier anstatt der Verteilungsfunktion (1) die Fermische Verteilungsfunktion angesetzt; sie lautet:

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1} \qquad (3)$$

($f_0$ = die Wahrscheinlichkeit, daß ein Quantenzustand besetzt ist.
$\zeta$ = Konstante mit Dimension der Energie).

Unter Zugrundelegung von (3) ergibt sich, daß das Elektronengas bei $T = O$ eine Nullpunktsenergie besitzt. Die höchste Energie, die die einzelnen Elektronen am abs. Nullpunkt besitzen, die sogenannte Fermische Grenzenergie, ist gegeben durch:

$$\zeta_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{2/3} \qquad (3a)$$

(h = Planck'sche Konstante m = Masse des Elektrons
N = Zahl der Elektronen pro $cm^3$).

Nach der Sommerfeld'schen Theorie wurden die Einwendungen bezüglich der spez. Wärme entkräftet, jedoch wird die magnetische Widerstandsänderung in 1. Näherung gleich Null. Nach Berechnungen in 2. Näherung läßt sich eine Widerstandsänderung im Querfeld angeben, derart, daß bei kleinen, senkrecht zum Strom gerichteten Feldstärken der Widerstand eine nach der Erfahrung um ca. 4 Zehnerpotenzen zu kleine quadratische Zunahme erfährt, um dann bei hohen Magnetfeldern der Sättigung entgegenzugehen. Ein parallel zum Strom gerichtetes longitudinales Magnetfeld würde aber nach dieser Theorie den Widerstand überhaupt nicht beeinflussen. Die lineare Zunnahme des Widerstandes bei starken Feldern, die durch Experimente von Kapitza [8]), Meißner und Scheffers [9]) u. a. festgestellt worden sind, werden aber nach der Sommerfeld'schen Theorie nicht erklärt.

Hier setzt nun die wellenmechanisch verfeinerte Sommerfeld'sche Theorie ein, indem die Grundvorstellungen beibehalten werden, aber noch die Bindung der Elektronen berücksichtigt wird. Peierls [10]) wendet die von Bloch [11]) entwickelte Theorie auf die Widerstandsänderung an. Hier wurde angenommen, daß die Elektronen in dem idealen Kristall sich unter dem Einfluß eines periodischen elektrischen Feldes befinden, das von den Metallionen und von den übrigen Elektronen herrührt. Die Schrödinger'sche Wellengleichung erhält hier folgende Form:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,\psi = 0 \qquad (4)$$

($\psi$ = Schrödinger Funktion
V = Potentielle Energie des Elektrons im Gitter).

Für den Fall, daß V = constans ist, erhält man freie Elektronen der Sommerfeld'schen Theorie. Eine Partikularlösung der Gleichung (4) würde dann lauten:

$$\psi = e^{2\pi i (\mathfrak{K} r)} \qquad (4a)$$

($\mathfrak{K}$ = Der Ausbreitungsvektor; $|\mathfrak{K}| = \frac{1}{\lambda}$
r = Der Radiusvektor; $\lambda$ = De Broglie-Wellenlänge).

Setzt man (4a) in (4) an, so ergibt sich für E

$$E = \frac{h^2}{2m} \cdot \mathfrak{K}^2 = \frac{1}{2} m v^2 \tag{4b}$$

Daraus erhält man die de Broglie'sche Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{m v} \tag{4c}$$

Die Sommerfeld'sche Annahme, daß die Energie der Elektronen nur von $|\mathfrak{K}|$ abhängt und daß die Flächen konstanter Energie Kugeln im $\mathfrak{K}$-Raum sind, ist aber selbst in kubischen Gittern schlecht erfüllt, d. h. die Eigenwertverteilung bleibt keinegswegs kugelsymmetrisch.

In dem Falle, daß V von (4) infolge der Bindung der Elektronen nicht konstant ist, wird die Lösung der Gleichung (4) allgemein unmöglich; die Lösung muß aber folgende Form haben:

$$\psi = 2\pi i (\mathfrak{K} r) \cdot \varphi (x, y, z) \tag{5}$$

($\varphi$ (x, y, z) ist ebenfalls wie „V" eine periodische Funktion im Gitter).

Eine solche Elektronenwelle transportiert( wenn die Geschwindigkeit des Elektrons nach Bloch [11]) gleich $\frac{1}{h} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{K}}$ gesetzt wird) einen elektrischen Strom:

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{e}{h} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{K}_x} \\ J_y &= \frac{e}{h} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{K}_y} \\ J_z &= \frac{e}{h} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathfrak{K}_z} \end{aligned} \tag{6}$$

Die Berechnung der Energieeigenwerte kann allgemein nicht für beliebige „V" durchgeführt werden. Die Energie wird keine stetige Funktion von $\mathfrak{K}$ sein, sondern hier treten die sogenannten „Verbotenen Zonen" auf und zwar erleidet die Energie einen Sprung für diejenigen $\mathfrak{K}$-Werte, wo Bragg'sche Reflexionsbedingungen erfüllt sind.

Nimmt man mit Peierls an, daß die Energie nicht nur von $|\mathfrak{K}|$ sondern auch von der Richtung des Ausbreitungsvektors abhängt:

$$E = f(\mathfrak{K}_x, \mathfrak{K}_y, \mathfrak{K}_z) \tag{7}$$

und setzt für die Energiefläche im $\mathfrak{K}$-Raum Rotationsellipsoide an, so ergibt sich für die Leitfähigkeit im Magnetfeld

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{1 + \alpha \beta^2}{1 + \beta^2} \tag{8}$$

($\alpha$ ist ein Maß für die Exzentrizität des Rotationsellipsoides, das der Fermischen Grenzenergie entspricht; ($\alpha$ ist stets kleiner als 1)

$\sigma_0$ = Leitfähigkeit ohne Magnetfeld

$\beta = \frac{\tau \cdot e \cdot H}{m \cdot c}$; $\tau$ = mittlere Stoßzeit der Elektronen

H = Magnetfeld, c = Lichtgeschwindigkeit).

Hieraus folgt, daß

a) für den Fall kleiner magnetischer Feldstärken ($\beta \ll 1$)

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = -\left(\frac{\tau \cdot e \cdot H}{m \cdot c}\right)^2 (1 - \alpha) \tag{8a}$$

ist, d. h. die Leitfähigkeitsabnahme ist proportional zum Quadrat der Feldstärke.

b) Für den Fall, daß hohes magnetisches Feld eingeschaltet wird, erhält man aber

$$\sigma = \alpha \cdot \sigma_0 \tag{8b}$$

d. h. es tritt eine Sättigung der Leitfähigkeitsabnahme ein in Widerspruch zu verschiedenen Experimenten. (Der Grund dieser Diskrepanz hängt wohl damit zusammen, daß Peierls nur mit Elektronen einer Brillouinzone rechnet; ist dieses nicht der Fall, so braucht keine Sättigung einzutreten).

Die Peierls'sche Theorie trägt, was hier hervorzuheben ist, einen qualitativen Charakter besonders hinsichtlich des Longitudinaleffektes, ebenso die neuesten Überlegungen der theoretischen Abhandlungen über die magnetische Widerstandsänderung (Jones und Zener[12]), (Jones[13]). Der Grund hierfür liegt, wie schon erwähnt, in der schwierigen exakten

Fassung des Bindungseinflusses. Man erhält nach Peierls für den Bereich des niedrigen transversalen Magnetfeldes eine größenordnungsmäßig richtige Widerstandsänderung schon in erster Näherung; für das longitudinale Feld ergibt sich dieselbe Größenordnung der Widerstandsänderung wie beim Transversalfeld in Übereinstimmung mit Experimenten von Kapitza [8]), de Haas und Blom [14]) und Justi und Scheffers [15]). Ausnahmen von dieser Regel bilden die Messungen in tiefen Temperaturen an W von Justi und Scheffers [16]), de Haas und Blom an Gallium [17]) und Milner an Cadmium [18]), bei denen der Longitudinaleffekt um Zehnerpotenzen kleiner gemessen wurde als der transversale Effekt. Eine allgemeine für alle Kristallklassen und alle Leiter quantitativ auswertbare Leitfähigkeitstheorie scheint wegen der mathematischen Schwierigkeit vorläufig unmöglich zu sein. Darüber hinausgehende Untersuchungen, die die letzten theoretischen Berechnungen auf diesem Gebiet darstellen, stammen von Kohler [19]), der sich mit der Berechnung der transversalen und longitudinalen Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur beschäftigt. Hier wurde durch folgende Annahmen die konsequenten mathematische Behandlung der Theorie ermöglicht:

a) Die Eigenwertverteilung der Elektronen in der Nähe der Fermischen Grenzenergie wird durch quadratische Formen der Komponenten des Ausbreitungsvektors dargestellt.
b) Außer der Anisotropie der Eigenwertverteilung der Elektronen werden nicht noch die Anisotropien der Wärmeschwingung des Kristallgitters berücksichtigt, sondern es wird mit einer isotropen mittleren Streuzeit gerechnet.

Als weitere ist die übliche Voraussetzung aller Elektronentheorien gemacht worden, daß die magnetische Einstellenergie der Elektronen $\mu H$ sehr klein ist gegen die thermische Störenergie kT, so daß die Spineffekte und Quantisierungseffekte der Elektronenbahnen im Magnetfeld nicht in Betracht zu ziehen sind.

Nach dieser Theorie erfährt die elektrische Leitfähigkeit entgegen der Feststellung von Peierls keine Sättigung, sondern nimmt monoton mit dem Quadrat der magnetischen Feldstärke ab. Die Leitfähigkeit im Magnetfeld ist sowohl für große als auch für kleine Feldstärken temperaturabhängig und zwar im Falle großer Feldstärken umgekehrt proportional zu der mittleren Streuzeit $\tau$ und damit umgekehrt proportional zur Leitfähigkeit ohne Magnetfeld. Je größer die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Tmperatur (ohne Magnetfeld) ist, um so kleiner ist die Leitfähigkeit (im Magnetfeld) bei dieser Temperatur.

Für die longitudinale Widerstandsänderung ergibt sich danach bei kleinen Feldstärken auch eine zum Quadrat des Feldes proportionale Größe; bei großen Feldstärken strebt der Widerstand im Magnetfeld aber Sättigungswerten zu, die von der kristallographischen Orientierung des Kristalls und des Magnetfeldes abhängen. Die Theorie findet ihre experimentelle Bestätigung einstweilen durch die Versuche von Justi und Scheffers[20]) an sechswertigen kubischraumzentrierten W.-Einkristallen. Für die sechwertigen W.-Kristalle trifft die Voraussetzung der Zweiwertigkeit insofern zu, als von den 6 Valenzelektronen nur 2 als s-Elektronen einigermaßen frei sind, dagegen die anderen 4 d-Elektronen zu fest gebunden sind, um als Leitungselektronen zu wirken.

## II. Abhängigkeit des Widerstandes von der kristallographischen Orientierung des Stromes und der magnetischen Feldstärke.

Die Anisotropie der Widerstandsänderung im Magnetfeld wird bedingt:

a) durch die Anisotropie der Eigenwertverteilung der Elektronen, wie unter Gleichung (7) dargestellt wurde.
b) von der Anisotropie der elastischen Schwingungen.

Bekanntlich sind sämtl. Kristalle in elastischer Hinsicht mehr oder weniger anisotrop. Da nun der elektrische Widerstand des Kristalls bedingt ist durch die Wechselwirkung der

Elektronen mit den elastischen Wärmeschwingungen des Gitters, so hat die Anisotropie der Wärmeschwingung Einfluß auf die Anisotropie der Widerstandsänderung.

Die bisherigen theoretischen Abhandlungen auf diesem Gebiet erfolgten ohne Rücksicht auf elektronentheoretische Gesichtspunkte und waren rein phänomenologischer Natur (Theorien von Voigt [21]) und von Kohler [22])). Die Kohlerschen Überlegungen, die von der Annahme ausgingen, daß die Widerstandsänderung proportional zum Quadrat der magnetischen Feldstärke ist, bedeuten für die Theorie eine Beschränkung auf nicht zu große Magnetfelder. Sie finden die experimentelle Bestätigung durch die Versuche von Stierstadt [23]) an Bi, wo die Messungen bei Zimmertemperatur und Feldstärken von ca. 4000 Gauß ausgeführt worden sind. Eine quantitative Berechnung der Größe der Anisotropien der Widerstandsänderung im Magnetfeld konnte bis jetzt aus dem im vorigen Abschnitt dargestellten Grunde nicht durchgeführt werden.

## III. Elektrische Leitfähigkeit der Metalle ohne Magnetfelder.

Da in dem experimentellen Teil dieser Abhandlung auch Messungen über die elektrische Leitfähigkeit ohne Magnetfelder ausgeführt worden sind, und zwar an einem regulär kristallisierenden (Molybdän) und einem tetragonal kristallisierenden Metall (Indium), soll im folgenden eine kurze Darstellung der Theorie über die Leitfähigkeit ohne Magnetfeld gegeben werden mit besonderer Berücksichtigung der experimentell untersuchten Kristallstrukturen.

### 1. Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung.

Wir gehen von der elementaren Elektrizitätstheorie aus, in der für einen homogenen isotropen geraden Leiter mit gleichförmigem Querschnitt das Ohm'sche Gesetz gelten kann:

$$J = \frac{E}{R} = \frac{E}{\varrho} \cdot \frac{q}{l} = E \cdot \varkappa \cdot \frac{q}{l}. \qquad (9)$$

(E = an den Enden der Leiter wirksame Spannung,
l = Länge des Leiters; q = sein Querschnitt,
$\varrho$ = spezifischer Widerstand, R = der elektr. Widerstand,
$\varkappa$ = die elektr. Leitfähigkeit; J = Stromstärke),

oder in der differentiellen Form

$$i = \sigma \varepsilon. \qquad (9a)$$

i = die Stromdichte: $\sigma$ = die elektr. Leitfähigkeit;
$\varepsilon$ = die elektr. Feldstärke).

Es gibt aber in der Natur keine homogenen isotropen Leiter. Die den Idealfall bildenden Metalleinkristalle sind daher meistens anisotrop. Man muß annehmen, daß die Anisotropie sich auch auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt. Eine allgemeine rein phänomenologische Theorie des anisotropen Verhaltens des Widerstandes stammt von Voigt[21]). Hier soll die spezielle Rechnung für den Fall von kubischen Kristallsystemen (z. B. Molybdän!) und für das tetragonale System (Indium!) ausgeführt werden.

### a) Kubisches Kristallsystem.

In einem Kristall erhält das Ohm'sche Gesetz folgende Form:

$$\begin{aligned} E_x &= \varrho_{11} \cdot J_x + \varrho_{12} \cdot J_y + \varrho_{13} \cdot J_z \\ E_y &= \varrho_{21} \cdot J_x + \varrho_{22} \cdot J_y + \varrho_{23} \cdot J_z \\ E_z &= \varrho_{31} \cdot J_x + \varrho_{32} \cdot J_y + \varrho_{33} \cdot J_z \end{aligned} \qquad (10)$$

(Der elektrische Widerstand $\varrho$ soll ein symmentrischer Tensor 2. Ranges sein).

Man nehme an, daß die x, y, z-Koordinaten mit den Hauptachsen des kubischen Kristalls zusammenfallen und betrachte nun den Fall, daß der Kristallstab in der x, y-Ebene liegt und daß seine Längsrichtung mit der x-Achse den Winkel $\alpha$ bildet. In der Längsrichtung des Stabes fließt ein Strom; zwischen den Komponenten der Stromdichte und der elektrischen Feldstärke besteht nach (10) die Beziehung ($J_z = O$):

$$\begin{aligned} E_x &= \varrho_{11} \cdot J_x + \varrho_{12} \cdot J_y \\ E_y &= \varrho_{21} \cdot J_x + \varrho_{22} \cdot J_y \\ E_z &= \varrho_{31} \cdot J_x + \varrho_{32} \cdot J_y \end{aligned} \tag{10a}$$

Nun ist:

$J_x = J \cos \alpha$, $J_y = J \sin \alpha$; somit ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_x &= \varrho_{11} \cdot J \cos \alpha + \varrho_{12} \cdot J \sin \alpha \\ E_y &= \varrho_{21} \cdot J \cos \alpha + \varrho_{22} \cdot J \sin \alpha \\ E_z &= \varrho_{31} \cdot J \cos \alpha + \varrho_{32} \cdot J \sin \alpha \end{aligned} \tag{10b}$$

Für die Komponenten des elektrischen Feldes in Stabrichtung erhält man:

$$\frac{(\mathfrak{E} \cdot J)}{|J|} = E_x \cdot \cos \alpha + E_y \cdot \sin \alpha \tag{11}$$

Nach Einsetzen der Werte für $E_x$ und $E_y$ aus (10b) erhält man:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Stab}} = (\varrho_{11} \cdot J \cos \alpha + \varrho_{12} \cdot J \sin \alpha) \cos \alpha + (\varrho_{12} \cdot J \cos \alpha + \\ \varrho_{22} \cdot J \sin \alpha) \sin \alpha \end{aligned} \tag{11a}$$

und damit für den spez. Widerstand:

$$\varrho_{\text{Stab}}^{(\alpha)} = \varrho_{11} \cos^2 \alpha + 2 \varrho_{12} \sin \alpha \cos \alpha + \varrho_{22} \sin^2 \alpha \,. \tag{12}$$

Bei der Drehung des Stabes um einen Winkel von 90° muß sich wegen der vierzähligen Symmetrie des kubischen Kristalls derselbe spez. Widerstand ergeben:

$$\varrho_{\text{Stab}}^{(90+\alpha)} = \varrho_{11} \sin^2 \alpha - 2 \varrho_{12} \sin \alpha \cos \alpha + \varrho_{22} \cos^2 \alpha = \varrho_{\text{Stab}}^{(\alpha)} . \tag{13}$$

Daraus ergibt sich zwangsläufig:

$$\varrho_{11} = \varrho_{22}; \quad \varrho_{12} = -\varrho_{12} = 0 . \tag{14}$$

Entsprechend folgt:

$$\varrho_{23} = \varrho_{13} = 0; \; \varrho_{22} = \varrho_{33} . \tag{14a}$$

Der Widerstandstensor ist also isotrop und unabhängig vom Winkel $\alpha$. Als Ergebnis der Rechnung folgt, daß im kubischen Kristallsystem der elektrische Widerstand unabhängig von der Orientierung des Kristallstabes ist.

### b) Tetragonales Kristallsystem.

Es wurden hier ähnliche Betrachtungen angestellt wie unter a). Man wähle das x, y, z-System so, daß die x, y-Ebene $\perp$ zur vierzähligen Achse und die z-Achse in Richtung der vierzähligen Achse liegt und betrachte den Fall, daß der Stab beliebig orientiert ist. Um die Lage des Stabes im Koordinatenraum festzustellen, bildet man ein Polarkoordinatensystem, dessen Polarachse mit der z-Achse zusammenfällt und dessen Aequatorebene die x, y-Ebene ist. Als Anfang der Zählung des Azimutes wähle man die x-Achse, die Polarwinkel seien $\vartheta$ und $\varphi$. In der Längsrichtung des Stabes fließe ein elektrischer Strom; die Komponenten der Stromdichte sind dann:

$$\begin{aligned} J_x &= J \sin\vartheta \cos\varphi \\ J_y &= J \sin\vartheta \sin\varphi \\ J_z &= J \cos\vartheta \end{aligned} \tag{15}$$

und für den Komponenten des elektrischen Feldes ergibt sich nach (10)

$$\begin{aligned} E_x &= \varrho_{11} \cdot J \sin\vartheta \cos\varphi + \varrho_{12} \cdot J \sin\vartheta \sin\varphi + \varrho_{13} \cdot J \cos\vartheta \\ E_y &= \varrho_{12} \cdot J \sin\vartheta \cos\varphi + \varrho_{22} \cdot J \sin\vartheta \sin\varphi + \varrho_{23} \cdot J \cos\vartheta \\ E_z &= \varrho_{13} \cdot J \sin\vartheta \cos\varphi + \varrho_{32} \cdot J \sin\vartheta \sin\varphi + \varrho_{33} \cdot J \cos\vartheta \end{aligned} \tag{16}$$

Die Komponente des elektrischen Feldes in der Stabrichtung ist

$$\varepsilon_{\text{Stab}} = \frac{(\mathfrak{E} \cdot J)}{|J|} \tag{17}$$

Nach Einsetzen der Werte für die Komponenten von $\mathfrak{E}$ und J ergibt sich für den spez. Widerstand

$$\varrho_{\text{Stab}}^{(\vartheta,\varphi)} = \frac{\varepsilon_{\text{Stab}}}{|J|} = \varrho_{11} \sin^2\vartheta \cos^2\varphi + \varrho_{22} \sin^2\vartheta \sin^2\varphi$$
$$+ \varrho_{33} \cos^2\vartheta + 2\varrho_{12} \sin^2\vartheta \sin\varphi \cos\varphi + 2\varrho_{13} \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi$$
$$+ 2\varrho_{23} \sin\vartheta \sin\varphi \cos\vartheta. \tag{18}$$

Das tetragonale Kristallsystem muß hinsichtlich der Änderung des Winkels $\varphi$ eine vierzählige Symmetrie besitzen.

Man ersetzt $\varphi$ durch $(\varphi + 90)$ und erhält

$$\varrho_{\text{Stab}}^{(\varphi+90,\,\vartheta)} = \varrho_{11}\sin^2\vartheta\sin^2\varphi + \varrho_{22}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi$$
$$+ \varrho_{33}\cos^2\vartheta - 2\varrho_{12}\sin^2\vartheta\sin\varphi\cos\varphi - 2\varrho_{13}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi$$
$$+ 2\varrho_{23}\sin\vartheta\cos\varphi\cos\vartheta = \varrho_{\text{Stab}}^{(\varphi,\,\vartheta)}. \tag{19}$$

Hieraus erhält man zwangsläufig:

$$\varrho_{11} = \varrho_{22} \neq \varrho_{33};\ \varrho_{12} = \varrho_{13} = \varrho_{23} = 0. \tag{20}$$

Die Gleichung (18) vereinfacht sich also:

$$\varrho_{\text{Stab}} = \varrho_{11}\sin^2\vartheta + \varrho_{33}\cos^2\vartheta. \tag{21}$$

Wir schließen hieraus, daß der tetragonale Kristall in elektrischer Hinsicht anisotrop sein wird.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen stimmen mit Formel (21) überein: Bridgman an Sn[24]).

Für die hexagonalen und rhomboedrischen Kristallsysteme führe man dieselben Rechnungen durch, und man erhält ebenfalls die Formel (21).

Der experimentelle Beweis für hexagonale Kristalle stammt von Goens und Grüneisen[25]) an Zink und Cd; Goens und Schmidt[26]) an Mg und Bridgman[24]) an Zink und Cd. An rhomboedrischen Kristallen liegen vor die Messungen von Sckell[27]) an Hg; von Meißner und Voigt[28]) an Arsen; Bridgman an Wismut und Schubnikow und de Haas[29]) an Wismuteinkristallen. —

## 2. Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur.

Die erste Annahme hierfür wurde von Clausius[30]) gemacht, bei der die Widerstandsänderung proportional zur Temperatur angesetzt war. Nachdem aber die Messungen bis auf das Gebiet der tiefen Temperaturen ausgedehnt waren, erwies sich diese Beziehung als unhaltbar.

W. Wien[31]) machte zur Erklärung der experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes folgende Annahmen:

a) Die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen ist temperaturunabhängig.

b) Die freie Weglänge „l" ist umgekehrt proportional zum Quadrate der Amplitude der Wärmeschwingung; er erhielt bei tiefen Temperaturen ungefähr die richtige Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

$$R = a \cdot T^4 \tag{22}$$

(R = der elektrische Widerstand, a = Zahlenfaktor).
E. Grüneisen [32]) versuchte zunächst mit dem Ansatz

$$R = A \cdot T \cdot C_v \cdot \frac{C_P}{C_v} \tag{23}$$

(A = Konstante; $C_v$ und $C_p$ = Spez. Wärme bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck. Für $C_v$ wurde die Debyesche Funktion eingesetzt).

Für höhere Temperaturen ergänzte Grüneisen (23) durch einen individuellen Korrektionsfaktor, indem er setzte:

$$R = A \cdot T \cdot C_v (1 + a_1 T + a_2 T^2) \tag{23a}$$

Nach (23) und (23a) wird R für sehr kleine Werte von A proportional zu $T^4$, wie die Wien'schen Überlegungen auch ergeben hatten. Später, um die experimentellen Ergebnisse besser darstellen zu können, legte Grüneisen [33]) folgendes Gesetz seinen Betrachtungen zugrunde:

$$R = C\left(\frac{20}{x^5}\int_0^x \frac{\zeta^4 \, d\zeta}{e^\zeta - 1} - \frac{4}{e^x - 1}\right) \tag{24}$$

$$\left(x = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta}{T}\right); \quad C = \text{Konstante.}$$

$\nu_m$ = Debyesche Grenzfrequenz; $\Theta$ = charakteristische Temperatur).

Hieraus ergibt sich für kleine Werte von $\frac{T}{\Theta}$ ($T \ll \Theta$):

$$R = \text{const.} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 . \tag{25}$$

Für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta$) folgt:

$$R = \text{const.} \frac{T}{\Theta} . \tag{26}$$

Die wellenmechanische Theorie des elektrischen Widerstandes von ideal reinen Metallkristallen von Bloch [34]) be-

stätigte später die Grüneisen'sche Formel (24) und ihre sämtlichen Folgerungen. Nach Bloch ist der Widerstand bedingt durch die Streuung der Elektronen infolge der Wärmeschwingungen. Die Theorie des temperaturunabhängigen Restwiderstandes wird von Nordheim[35]) gegeben. Danach ist der Restwiderstand bedingt durch dieVerunreinigungen und durch die Gitterstörungen, die die temperaturunabhängige Streuung der Gitterelektronen verursacht.

Die experimentellen Versuche bestätigten in vielen Fällen die Richtigkeit der oben aufgeführten Theorie der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und wurden hauptsächlich von folgenden Forschern ausgeführt: Meißner und Voigt[28]); Meißner[36]); Grüneisen und Goens[37]) u. a. m. Nach der wellenmechanischen Theorie wird das Verschwinden des Widerstandes bei $T = 0$ trotz der Nullpunktsenergie der Elektronen und Wärmewellen dadurch erklärt, daß man auf die Streuung der Elektronen an den schwingenden Metallionen ebenfalls die Fermi-Statistik anwendet. Eine Energieabgabe der Leitungselektronen an das Metallgitter ist nur dann möglich, wenn das Leitungselektron aus dem Quantenzustand, in dem es sich befindet, in einen tieferen übergehen kann. Bei tiefsten Temperaturen können aber die Elektronen keine Energie mehr an das Gitter abgeben, weil sie sonst tiefere Energiezustände annehmen müßten, die aber nach der Fermi-Statistik bei tiefen Temperaturen bereits alle besetzt sind. Umgekehrt kann auch das schwingende Gitter keine Energie mehr an die Elektronen abgeben, um das Elektron in einen höheren Quantenzustand zu bringen, aus dem es später wieder zurückfallen könnte, weil es sich ja seinerseits schon im tiefsten möglichen Energiezustand befindet. —

## Zweites Kapitel.

### Experimentelle Untersuchung.

Problemstellung. — Aus den einleitenden Ausführungen gewinnt man die Ansicht, daß die elektrischen und galvanomagnetischen Messungen an reinen Metallkristallen, besonders im Gebiete der tiefen Temperaturen und hohen Feldstärken, für die Erforschung des Mechanismus der metallischen Leitfähigkeit von größter Bedeutung sind.

Die unten beschriebenen galvanomagnetischen Untersuchungen an Metallkristallen wurden aus folgenden Gründen gerade an Molybdän ausgeführt.

a) Den Bemühungen von van Liempt[38]) ist es neuerdings gelungen, Molybänkristalle aus der Gasphase ($MoCl_5$) niederzuschlagen, wie es Koref[39]) und van Arkel[40]) erstmalig bei Wolfram ausgeführt hatten. Die neuen Mo-Kristalle zeigen mit $\frac{Z}{R_{273,16^0}} = 0{,}007$ (Z = Restwiderstand) einen größenordnungsmäßig geringeren Restwiderstand als die bisher reinsten Proben, so daß es nunmehr eher möglich erschien, den idealen Verlauf der Temperaturfunktion des Widerstandes zu ermitteln und zu prüfen, ob der Widerstand nach Grüneisen durch eine einzige konstante Kenngröße, die Debye'sche charakteristische Temperatur $\Theta_D$ darstellbar ist. Insbesondere sollte es sich zeigen, ob der Wiederanstieg des Widerstandes mit sinkender Temperatur unterhalb 20° abs., wie ihn Meißner und Voigt[41]) an Mo beobachtet hatten und wie er zuletzt von de Haas und van den Berg[42]) an einem unreinen Gold diskutiert wurde, mit Fortschreiten der Reinigung des Metalls verschwindet.

b) Das Molybdän gehört zu demselben Kristallsystem (kubisch-raumzentriert) und zu derselben Spalte des periodischen Systems wie Wolfram, besitzt also eine ähnliche äußere Elektronenanordnung. Aus den theoretischen Betrachtungen geht hervor, daß wegen der neuesten galvanomagnetischen Experimente eine universelle freie Elektronengastheorie versagen muß. Die von Kohler[19]) durchgeführten Rechnungen für die transversale und longitudinale Widerstandsänderung bei kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur stimmen mit den Meßergebnissen von Justi und Scheffers[16]) an Wolfram ausgezeichnet überein; eine Typenlehre würde verlangen müssen, daß sie auch für Mo als Metall ähnlicher äußerer Elektronenanordnung zutrifft. Aus Messungen an Mo-Kristallen können wir also schließen, ob es möglich erscheint, Metalle ähnlicher äußerer Elektronenanordnung in Leitfähigkeitstypen zusammen zu fassen und somit eine mit der Erfahrung übereinstimmende Theorie der metallischen Leitfähigkeit zu schaffen.

c) Es sollte erprobt werden, ob die von Kohler[43]) unter der Voraussetzung einer mittleren isotropen Streuzeit auf Grund der wellenmechanischen Elektronentheorie der Metalle vor kurzem aufgestellte Regel

$$\frac{\Delta \varrho_{T,H}}{\varrho_{T,H=0}} = f\left(\frac{H}{\varrho_{T,H=0}}\right) \tag{27}$$

auch für Molybdän zutrifft. Diese Regel besagt, daß die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit von Temperatur, Feldstärke und Restwiderstand bei gegebener kristallographischer Orientierung des Kristallstabes und des Magnetfeldes und für verschiedene Proben lediglich eine Funktion

$$\text{von } \frac{H}{\varrho_{T,H=0}} \text{ ist. —}$$

## I. Molybdän-Einkristall.

An reinen Mo-Einkristallen waren daher folgende Effekte zu untersuchen:

1. Welchen Verlauf erhält man für die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der absoluten Temperatur
   a) bei ausgeschaltetem Feld
   b) bei maximaler magnetischer Feldstärke.
2. Bestimmung der charakteristischen Temperatur $\Theta_D$, die noch nicht aus den Widerstandsmessungen ermittelt war, unter Zugrundelegung der Debye-Grüneisen'schen Formel.
3. Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der Stärke des magnetischen Querfeldes bei tiefen Temperaturen.
4. Anisotropiemessungen der Widerstandsänderung bei tiefen Temperaturen und bei maximalen Feldstärken, wenn das Magnetfeld senkrecht (Transversaleffekt) oder parallel (Longitudinaleffekt) zur Stromrichtung = Kristallstabachse steht und Vergleich mit der Beziehung

$$\Delta \varrho_{\varphi} = \Delta \varrho_{\parallel} \cos^2 \varphi + \Delta \varrho_{\perp} \sin^2 \varphi \ .$$

($\varphi$ = beliebiger Winkel zwischen der Kristallstabachse und dem Magnetfeld).

### 1. Beschaffung des Kristalls.

Um den Einfluß der Störungen des Kristallgitters durch Fremdatome möglichst weitgehend zu beseitigen und somit durch die Verringerung des Restwiderstandes nur wenig gestörte Leitfähigkeitseffekte zu erhalten, war es sehr wichtig, für die Untersuchung einen reinen Mo-Einkristall zu verwenden. Dieser wurde, wie schon erwähnt, von van Liempt [38]) folgendermaßen aus der Gasphase abgeschieden. Der Mo-Kristall wurde aus dissozierendem Molybdänheptachlorid ($MoCl_5$) auf eine kalte Seele von 0,1 mm dickem einkristallinem Wolfram-Pintschdraht niedergeschlagen. Die Totaldicke des Mo-Kristalls war auf ca. 1,5 mm beschränkt, weil sonst das Anwachsen nicht mehr einkristallin verläuft. Die Wolframseele des Mo-Kristalls bedingt eine Korrektion für die Berechnung des Mo-Widerstandes aus dem gemessenen Gesamtwiderstand. Diese Korrektion ist schon deshalb sehr klein, weil der Querschnitt der W-Seele nur 0,4% des Mo-

Querschnittes beträgt. Weiter haben, wie es sich zeigen wird, das Mo und W angenähert dieselbe charakteristische Temperatur $\Theta_D$ und ähnliche Widerstandszunahme. Es ist auch nach der Beziehung von Norbury[44]) unwahrscheinlich, daß die in das umgebende Molybdän diffundierenden W-Atome den Restwiderstand des Mo-Kristalls merklich erhöhen, da beide Metalle derselben Spalte des periodischen Systems angehören. Nach den oben angeführten Erwägungen konnte der Einfluß der W-Seele also erst recht unberücksichtigt bleiben.

Die kristallographische Orientierung der Einkristall-Stabachse ist ~ [111]. Von einer röntgenographischen Orientierungsbestimmung konnte abgesehen werden, da 6 annähernd regelmäßige Anwachsstreifen ebenso wie die annähernd 6-fache Symmetrie der Widerstandsanisotropie darauf schließen lassen, daß die Raumdiagonale [111] mit der Stabachse ungefähr zusammenfällt.

## 2. Tempern.

Die regelmäßige Anordnung der Atome kann ebenso durch die inneren Spannungen des Kristalls wie durch die Fremdatome gestört werden. Beides bewirkt eine Erhöhung des Restwiderstandes Z, der wiederum eine Verminderung der Widerstandszunahme im Magnetfeld und Verwischung der Anisotropie zur Folge hat. Hier kann die richtige Wärmebehandlung des Kristalls durch Tempern bei der Erholungstemperatur (etwa $^1/_3$ der absoluten Schmelztemperatur) die innere Spannung weitgehend beseitigen. Der Mo-Kristall zeigte jedoch nach einer 6½-stündigen Temperung (auf 650° C. im Vakuum) keine nennenswerte Abnahme des Restwiderstandes, so daß der Restwiderstand weniger auf der inneren Spannung als auf der Verunreinigung beruhen dürfte. Für das ungetemperte Mo 3 wurde $\frac{R_{20}}{R_{273}} = 8{,}45 \cdot 10^{-3}$ und für das getemperte Mo 4 $\frac{R_{20}}{R_{273}} = 8{,}20 \cdot 10^{-3}$; $\frac{R_{4{,}2}}{R_{273}} = 7{,}25 \cdot 10^{-3}$ gemessen, also ein rund 10 mal kleinerer Restwiderstand als bei der

reinsten zuletzt von Steiner und Fünfer[45]) untersuchten Probe.

### 3. Montierungsart.

Der Meßstrom wurde dem Kristall durch zweimal mit Seide umsponnene Kupferdrähte von 0,2 mm Dicke und der Spannungsabfall durch ebensolche Drähte von 0,1 mm Dicke dem Kompensator zugeführt. Die Drähte waren an das obere und untere Ende des Metallkristalls mit Hilfe eingesetzter Messingklemmringe angelötet. Die Strom- und Spannungs-Klemmringe umfassen den Kristall, und jeder Ring ist durch zwei Schräubchen mit Messingspitzen an den Kristall angepreßt. Versuchsweise wurden die Drähte auch unmittelbar an die galvanisch verkupferten Enden des Mo-Stäbchens angelötet. Infolge des Lötens wurde jedoch stets der Restwiderstand erhöht, so daß der Montierung mit Klemmringen trotz ihres größeren Raumbedarfs, also trotz erhöhten Polschuhabstandes, der Vorzug gegeben wurde.

Der Abstand der Spannungsklemmen betrug jeweils 40 mm bei Mo 3 und 47 mm bei Mo 4.

### 4. Die Versuchsanordnung.

Die Abbildung 1 gibt einen schematischen Querschnitt der Versuchsanordnung.

Der zu untersuchende Metallkristall l befand sich in dem verjüngten Ansatzrohr des Vakuummantelgefäßes aus 20er Jenaer Hartglas (Dewar-Gefäß). Der verjüngte Ansatz befand sich durch die genaue Justierung in der Mitte des Spaltes der Ferrokobalt-Polschuhe m des Boas'schen Magneten. Sein äußerer Durchmesser beträgt 9 mm, so daß der Polschuhabstand nur 11 mm zu sein brauchte und die Messungen bis zu einer Feldstärke von 34700 Gauß mit ausreichender Homogenität durchgeführt werden konnten. Meistens wurde das gläserne Dewargefäß von einem Metall-Vakuummantelgefäß g mit einer Füllung von flüssigem Stickstoff i umgeben, das als Schutz gegen mechanische Verletzungen

durch die Polschuhe diente und zugleich mit seiner Füllung von flüssigem $N_2$ die Verdampfungsgeschwindigkeit des flüssigen $H_2$ und He herabsetzte. In diesem Fall stieg der Polschuhabstand auf 15 mm und die höchste Feldstärke fiel auf 31 KG. Die Schwimmeranordnung, die den Stand der Flüssigkeit im Vakuumgefäß anzeigt, führt durch den Ansatz b. Der

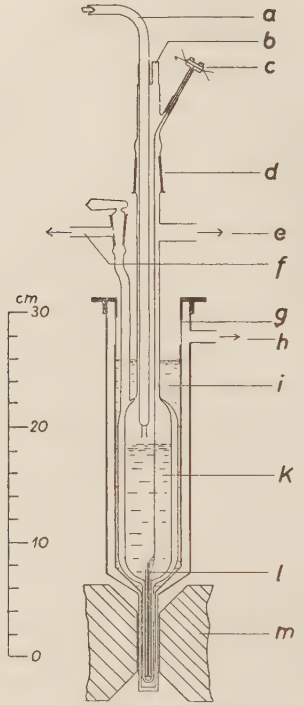


**Abb. 1:** Querschnitt der Versuchsanordnung für die Messung von elektrischen Widerständen bei tiefen Temperaturen in starken magnetischen Querfeldern.

Wasserstoff k wurde durch den gläsernen Vakuummantelheber a aus der Wasserstoff-Vorratsflasche in das Dewar-Gefäß gefüllt. Die an den Kristall l angeschlossenen Spannungs- und Stromdrähte werden durch den vakuumdichten Deckel c zu dem Kompensationsapparat abgeführt. Der Ansatz e konnte über ein Reduzierventil an eine zu diesem Zweck besonders aufgestellte große Gaedesche Wälz-Pumpe

angeschlossen werden, wodurch es möglich war, den Siededruck bis zum Tripelpunkt (54 mm bei $H_2$, 94 mm bei $N_2$) zu erniedrigen und durch ein Spitzenventil den Druck konstant zu halten. Es wurde somit möglich, die Messungen von der normalen Siedetemperatur des $N_2$ (77,35° abs.) bis zum Erstarrungspunkt (63,09° abs.) des $N_2$ und von der normalen Siedetemperatur (20,38° abs.) des $H_2$ bis zu dessen Tripelpunkt (13,96° abs.) auszudehnen. Das flüssige Helium brauchte bei Mo 4 nur bei normalem Siededruck benutzt zu werden, da unterhalb von 4,22° abs. der Widerstand des Mo 4 nicht weiter abfällt.

Der Vakuummantel des Glasgefässes wurde ebenso wie der des Metallgefäßes vor den Messungen mittels des Auspumpstutzens f bzw. h durch eine einstufige Diffusionsluftpumpe von Gaede, die ein etwas höheres Endvakuum als mehrstufige Pumpen liefert, bis zu einem Druck von $10^{-7}$ mm Hg jedesmal frisch ausgepumpt; dies geschieht deshalb, weil Hartglas für $H_2$ und He nicht undurchlässig ist, was sonst eine fortlaufende Verschlechterung des Vakuums und somit der thermischen Isolation zur Folge haben würde (Lord Rayleigh [46])). Um das Mitwandern des Einkristalls beim Drehen des Magneten zu verhindern, war der Kristall zwecks Kompensation des beträchtlichen Drehmomentes durch das starke Magnetfeld rotationssymmetrisch montiert; vor dem Einfüllen des Kältebades wurden außerdem einige Tropfen Apiezonöl an dem untersten Klemmring angebracht, wodurch der Kristall später im Glasgefäß festfror.

### 5. Die Meßanordnung.

Die Widerstandsmessungen erfolgten mit Hilfe des thermokraftfreien Dießelhorst'schen fünfdekadigen Kompensationsapparates [47]) nach der üblichen Kompensationsmethode; der Belastungsstrom wurde jeweils passend zwischen 0,01 und 1 Ampere gewählt, der Kompensationsstrom zu 0,001 Ampere. Die zu messenden Widerstände wurden mit der 0,001 $\Omega$-Normalbüchse von F. Wolf verglichen, die in der

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (PTR) geeicht worden war. Das benutzte Spiegel-Galvanometer war ein Siemens-Super-Galvanometer[48]), das in dem besonders erschütterungsarmen Gebäude nach der Methode von Julius und Müller[49]) mit Schlingertank aufgestellt war. Bei 8 Meter Skalenabstand besaß das Galvanometer im aperiodischen Grenzzustand eine Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ Volt je mm. Um die auftretenden Thermokräfte zu eliminieren, wurde in bekannter Weise die Richtung des Belastungs- und Kompensationsstromes bei jeder Ablesung durch einen Quecksilberkommutator umgekehrt und von den zwei abgelesenen Kompensationseinstellungen das Mittel genommen, wodurch sich auch der kleine Nullpunktsfehler des Kompensators heraushebt (W. Jaeger[47])).

### 6. Temperaturmessung.

Die Temperaturen des siedenden $N_2$, $H_2$ und He und des erstarrenden $H_2$ wurden aus der Zusammenstellung von Henning[50]) entnommen; für die Temperatur des Tripelpunkts des $N_2$ werden die Messungen von Justi[51]) eingesetzt. Der Eispunkt war nach Heuse und Otto mit 273,16° abs. angesetzt, und die Siedetemperatur des Wassers wurde nach dem beobachteten Barometerstand aus den Tabellen der Henning'schen wärmetechnischen Richtwerte[50]) entnommen. Damit ergibt sich folgende Tabelle für die Meßtemperatur:

Tabelle 1.

| Stoff | Gleichgewicht | Dampfdruck in mm Hg | T°abs. |
|---|---|---|---|
| He | — | 0,150 | 1,0 |
| He | Siedepunkt | 760 | 4,22 |
| $H_2$ | Tripelpunkt | 54,1 | 13,96 |
| $H_2$ | Siedepunkt | 760 | 20,38 |
| $N_2$ | Tripelpunkt | 93,9 | 63,09 |
| $N_2$ | Siedepunkt | 760 | 77,35 |
| $H_2O$ | Erstarrungspunkt | — | 273,16 |
| $H_2O$ | Siedepunkt | 760 | 373,16 |

Um die Siedetemperaturen des nur technisch reinen $N_2$ richtig anzusetzen, wurden diese mit dem Henning-Stock'schen Dampfdruckthermometer in der Ausführung von Justi[51]) jeweils besonders gemessen.

### 7. Der Magnet.

Der verwendete Magnet (Abbildung 2) ist von der Firma Dr. H. Boas-Berlin gebaut und besitzt bei einer Spaltweite

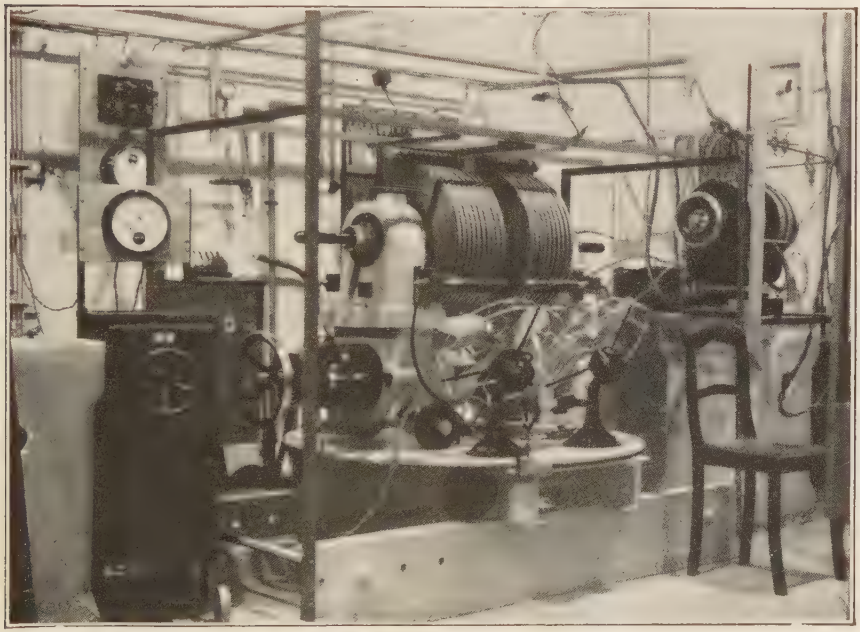

**Abb. 2:** Versuchsanordnung mit Boas-Magnet. Im Spalt der konischen Polschuhe hängt der Dewar-Gefäßansatz, der die Kristall-Probe enthält.

von 3 mm und den Ferrokobaltpolschuhen von $40\times60$ mm² Stirnfläche eine maximale Leistung von 40200 Gauß. Bei der Messung der transversalen magnetischen Widerstandsänderung, wo die vertikale Drehung des Magnetgestells von $-90^0$ bis $+90^0$ um den Kristall und senkrecht zur Stromrichtung erfolgen konnte, wurde bei einem Polschuhabstand von

11 mm das Feld von 34700 Gauß erzielt, bei welcher Feldstärke auch die meisten Messungen durchgeführt wurden. Bei der Messung des longitudinalen Effekts, wo der Magnet um den horizontal montierten Einkristall (|| zur Stromrichtung) gedreht werden mußte, war der Polschuhabstand 85 mm mit einer höchsten Feldstärke von 11460 Gauß; in diesem Falle wurden konische Weicheisenpolschuhe mit einer kreisrunden Stirnfläche von 60 mm Durchmesser eingesetzt.

Der Magnet besitzt Flachspulen aus Kupferband und wiegt einschließlich des Drehgestells ca. 2 Tonnen; sein höchster Energiebedarf beträgt 8 KW. Die Kühlung erfolgte durch 4 Ventilatoren. Die Feldstärkemessung geschah mit Hilfe des Flußmessers von Hartmann & Braun und einer im magnetischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Tauchspule. Aus der aufgetragenen Eichkurve $J_{erreger} = f(\mathfrak{B}_{gauss})$ wurde für jeden beliebigen Erregerstrom der magnetische Fluß auf etwa 1% genau ermittelt. —

## 8. Meßergebnisse.

### a) Widerstandsmessung ohne Magnetfeld.

Die Messungen wurden bei den Temperaturen des siedenden Wassers (373.16° abs.), des schmelzenden Eises (273.16° abs.), des flüssigen (77.7° abs.) und erstarrenden (63.3° abs.) Stickstoffs, des siedenden (20.38° abs.) und erstarrenden (14.0° abs.) Wasserstoffs und des flüssigen (4.2° abs.) Heliums ausgeführt. In der Tabelle 2 (Spalte 2 bis 6) ist $r_{T_{beob.}} = \frac{R_T}{R_0}$ als Funktion der absoluten Temperatur aufgeführt ($R_T$ und $R_0$ sind die Widerstände bei der Meßtemperatur und bei 0° C).

Das getemperte Mo 4 ist wegen seines spannungsfreieren Zustandes für die meisten Messungen benutzt worden. Zum Vergleich sind die Versuchswerte von Meißner und Voigt [41]) und von Steiner und Fünfer [45]) herangezogen worden. In die Spalte 7 der Tabelle 2 sind die reduzierten Widerstandswerte $r_{red}$ eingetragen, also diejenigen extrapolierten Widerstands-

werte, die ein völlig reiner und spannungsfreier Einkristall besitzen würde.

Legt man die von Mathiessen-Vogt angegebene Regel $\varrho_{\text{ideal}} = \varrho_{\text{beob.}} - \varrho_{\text{rest}}$ (28) ($\varrho$ = spezifischer Widerstand) zu Grunde, so kann man nach Nernst[52]) $r_{red}$ aus folgender Formel berechnen:

$$r_{red} = \frac{r_{beob.} - \delta}{1 - \delta}, \qquad (29)$$

Tabelle 2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Meißner und Voigt | Steiner und Fünfer | | Foroud | | | |
| $T^{\circ}_{abs.}$ | Mo getempert (Osram) | Mo-Draht 800 $\mu$ Dicke getempert | Mo-Draht 1000 $\mu$ Dicke getempert | Mo 3 | Mo 4 | $r_{red.}$ aus Spalte (6) | $r_{ber.}$ nach Formel (30) |
| | | | | Einkristall mit W.-Seele-1,5 mm Dicke | | | |
| | | | | ungetemp. | getempert | | |
| 373,16 | — | — | — | 1,4707 | 1,4708 | 1,4735 | 1,4311 |
| 273,16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 77,83 | 0,1719 | — | — | — | — | — | — |
| 77,7 | — | — | — | — | $0,1108_7$ | $0,1043_7$ | 0,1189 |
| 77,56 | — | $0,1351_6$ | 0,2395 | — | — | — | — |
| 64,71 | — | 0,0898 | — | — | — | — | — |
| 63,35 | — | — | — | — | 0,06723 | $0,0604_2$ | 0,0676 |
| 20,41 | $0,0826_9$ | — | — | — | — | — | — |
| 20,38 | — | — | — | 0,00845 | $0,00820_3$ | 0,000952 | 0,000952 |
| 20,35 | — | 0,02145 | $0,0821_9$ | — | — | — | — |
| 14,97 | — | $0,0210_5$ | $0,0808_8$ | — | — | — | — |
| (14,0) | — | — | — | — | $(0,00768_8)$ | (0,000434) | 0,000212 |
| $4,2_3$ | — | $0,0206_2$ | $0,0800_5$ | — | — | — | — |
| $4,2_1$ | 0,0847 | — | — | — | $0,00725_7$ | $0,000001_7$ | $0,000001_7$ |
| 1,26 | 0,0863 | — | — | — | — | — | — |
| 1,20 | — | $0,0206_0$ | $0,0800_5$ | — | — | — | — |
| $10^3 R_0 (\Omega)$ | 7,276 | 5,177 | 3,763 | 1,883 | 1,8193 | | |

wobei $\delta R_0 = Z =$ den Restwiderstand bedeutet. Die Spalte 8 gibt die berechneten Widerstandsverhältnisse $r_{ber.}$ wieder, die auf Grund der schon in der theoretischen Einleitung erwähnten Debye-Grüneisen'schen Widerstandsformel (23), welche ein $T^4$-Gesetz voraussetzt, errechnet worden sind. Es wurde angesetzt:

$$r_{ber} = \frac{R_{T\,id}}{R_{T_0\,id}} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{D\left(\frac{\Theta_D}{T_1}\right)}{D\left(\frac{\Theta_D}{T_0}\right)} \qquad (30)$$

Hier bedeuten $T_0$ die absolute Temperatur des Eispunktes, D die Debye'sche Funktion, wie sie bei der Berechnung der spezifischen Wärme benutzt wird, $\Theta_D =$ die charakteristische Temperatur, deren Ausrechnung im folgenden Abschnitt wiedergegeben wird. In der Abbildung 3 sind die gemessenen Werte $r_{T\,beob}$ als Funktion der absoluten Temperatur in doppelt-logarithmischem Maßstab graphisch dargestellt, und zwar sowohl für die vorliegenden Meßwerte als auch für die Ergebnisse der Untersuchungen der anderen Autoren. Der Restwiderstand Z ergibt sich in dieser Kurve anschaulich als deren temperaturunabhängiger Anteil bei tiefsten Temperaturen. Man ersieht, wieviel geringer der Restwiderstand des Mo 3 und Mo 4 gegenüber den älteren Präparaten von Meißner, Steiner und Mitarbeitern ist.

Der Abfall des elektrischen Widerstandes des Molybdänkristalles unterhalb von 20° abs. geht ungefähr mit dem Quadrat der absoluten Temperatur. Dieses zunächst etwas seltsame Ergebnis findet seine Parallele in den Messungen von de Haas und de Boer [53]) an Platin unterhalb von 4° abs., wo der elektrische Widerstand ebenfalls ungefähr zu $T^2$ proportional ist. Ein Versuch zu der theoretischen Erklärung des Auftretens dieses quadratischen Gliedes wurde von Baber [54]) gemacht.

Danach tritt in tiefen Temperaturen der Einfluß der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter gegenüber demjenigen der Elektronen untereinander zurück, denn der

elektrische Widerstand, der dem ersten Anteil entspricht, geht bekanntlich proportional zu $T^5$, während der zweite Teil nach Baber ungefähr proportional zu $T^2$ verläuft. Auffallend an Mo ist, daß das $T^2$-Gesetz schon bei wesentlich höheren Temperaturen einsetzt als dies bei Pt der Fall ist. Teilweise wird dieser Befund dadurch erklärt, daß Pt einen niedrigeren $\Theta$-Wert besitzt ($\Theta_D = 220^0$), so daß die Gitterschwingungen des Molybdäns bei höheren Temperaturen einfrieren. Diese Erklärung wird den beträchtlichen Unter-

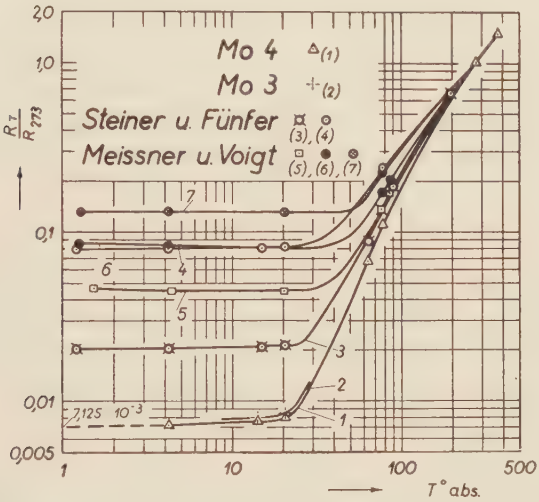


**Abb. 3:** Abhängigkeit des beobachteten Widerstandsverhältnisses $\frac{R_T}{R_{273}}$ von der absoluten Temperatur für Mo 4 und Mo 3 (Kurve 1 und 2) und Vergleich mit Messungen anderer Autoren.

schied im Verhalten beider Metalle wohl noch nicht vollkommen erfassen. Es hat den Anschein, als ob der durch die Zusammenstöße der Elektronen untereinander verursachte Widerstand selbst größer ist als bei Platin. Die prinzipielle Frage, ob das Auftreten des quadratischen Gliedes bei Molybdän identisch mit dem von Baber angegebenen Effekt ist, möge trotzdem dahingestellt bleiben.

Der Wiederanstieg des Widerstandes unterhalb von 20° abs., wie ihn Meißner und Voigt beobachtet hatten, fällt bei den reinen Kristallen fort, was für die Anschauung spricht, daß diese Erscheinung ein Verunreinigungseffekt ist. —

### b) Bestimmung der charakteristischen Temperatur $\Theta_D$.

Nachdem die neuen Messungen einen geringeren Restwiderstand und Fortfall des Wiederanstieges der $r_T$, T-Kurve bei tiefsten Temperaturen gebracht haben, konnte die bisher unbekannte charakteristische Temperatur aus den Widerstandsmessungen berechnet werden. Zur Bestimmung derselben diente wiederum die Grüneisen'sche Widerstandsformel:

$$\left(\frac{r_{T_1}}{r_{T_2}}\right)_{red} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{D\left(\frac{\Theta_D}{T_1}\right)}{D\left(\frac{\Theta_D}{T_2}\right)} \qquad (30a)$$

Es wurde hierbei $T_1 = 20{,}3_8^0$ und $T_2 = 373{,}1_6^0$ abs. angesetzt. Der hieraus bestimmte $\Theta_D$-Wert ist $= 384^0$. Absichtlich sind eine tiefe und eine höhere Temperatur zur Berechnung von $\Theta_D$ herangezogen worden, da dann die theoretische Widerstandskurve im ganzen Temperaturbereich sich einigermaßen den Beobachtungen anpaßt.

Es sei hier erwähnt, daß zur Bestimmung von $\Theta_D$ nicht das durch die quantisierte Elektronentheorie fundierte Grüneisen-Bloch'sche $T^5$-Gesetz (25) angewandt werden konnte, weil der Abfall des Molybdän-Widerstandes unterhalb von 20° abs. wesentlich langsamer als mit $T^5$ erfolgt. Deshalb stand zur Berechnung nur noch das $T^4$-Gesetz zur Verfügung, das seine theoretische Grundlage in dem Abfall der spezifischen Wärme mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur findet. Zum Vergleich wurde noch die Berechnung nach der Lindemann'schen Schmelzpunktsformel[55]) ausgeführt:

$$\Theta_D = 137 \sqrt{\frac{T_s}{M \cdot V^{2/3}}} \qquad (31)$$

$T_s$ = Schmelztemperatur des Mo = 2873° abs., M = Atomgewicht = 96.
V = Atomvolumen = 9,4117.
Hiernach erhält man $\Theta_D = 355°$.

c) Berechnung des Temperaturkoeffizienten zwischen 0° und 100° C.

Aus den Widerstandsmessungen bei den Temperaturen $T_1 = 273{,}16°$ abs. und $T_2 = 373{,}16°$ abs., zwischen denen die Temperatur-Widerstandskurve einen ungefähren linearen Verlauf nimmt, wurde mit Hilfe der Definitionsformel:

$$\alpha = \frac{\varrho_{T_2} - \varrho_{T_1}}{(T_2 - T_1)\,\varrho_{T_1}} \tag{32}$$

der Temperaturkoeffizient ausgerechnet. Es ergab sich für Mo 3, $\alpha_1 = 4{,}710_6 \cdot 10^{-3}$ und für den Mo 4, $\alpha_2 = 4{,}712 \cdot 10^{-3}$.

d) Die Berechnung des Restwiderstandes von Mo 3 aus den gemessenen Werten von Mo 4.

Mit Hilfe der Nernst-Mathiessen'schen Regel, der Meßwerte für den Temperaturkoeffizienten $\alpha$ und des gemessenen Restwiderstandes des Mo 4 wurde der $R_{rest}^{Mo\,3}$ auf die unten *) angegebene Weise berechnet. Es ergibt sich hierfür der Wert $R_{rest}^{Mo\,3} = 1{,}42 \cdot 10^{-5}\,\Omega$.

*) Wir gehen von der Definitionsgleichung für $\alpha$ (32) aus und zerlegen die in die Mathiessen'sche Regel eingehende Größe $\varrho_{beob}$ in $\varrho_{id} + \varrho_{rest}$. Nach dieser Substitution ergeben sich für den Temperaturkoeffizienten des Mo 3 = $\alpha_1$ und des Mo 4 = $\alpha_2$ folgende Beziehungen:

$$\alpha_1 = \frac{\varrho'^{T_2}_{id} - \varrho'^{T_1}_{id}}{100\,\left(\varrho'^{T_1}_{id} + \varrho'_{rest}\right)} \qquad \alpha_2 = \frac{\varrho''^{T_2}_{id} - \varrho''^{T_1}_{id}}{100\,\left(\varrho''^{T_1}_{id} + \varrho''_{rest}\right)} \tag{1}$$

wobei $\varrho'$ der spezifische Widerstand des Mo 3, $\varrho''$ = den des Mo 4 bedeutet.
Durch Dividieren erhält man:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\varrho''^{T_1}_{id} + \varrho''_{rest}}{\varrho'^{T_1}_{id} + \varrho'_{rest}} = \frac{1 + \dfrac{\varrho''_{rest}}{\varrho''^{T_1}_{id}}}{1 + \dfrac{\varrho'_{rest}}{\varrho''^{T_1}_{id}}} \tag{2}$$

## e) Widerstandsmessungen im transversalen Magnetfeld H

Die Tabelle 3 gibt Zahlenwerte über die Widerstandsänderung des Mo 4 bei $H_\perp = 0$ und $H_\perp = 34{,}7$ KG.

### Tabelle 3.

Widerstandsverhältnisse des Mo 4 unter dem Einfluß des konstanten magnetischen Transversalfeldes $H_\perp = 34{,}7$ KG und $H_\perp = O$ bei verschiedenen Temperaturen.

| T° abs. | 77,7° | 63,3° | 20,38° | 14,0° |
|---|---|---|---|---|
| $10^8 \cdot \varrho_{H_\perp = 0}(\Omega \cdot \text{cm})$ | 55,20 | 33,47 | 4,08 | 3,83 |
| $10^8 \cdot \varrho_{H_\perp = 34{,}7\,\text{KG}}(\Omega \cdot \text{cm})$ | 57,89 | 37,69 | 19,32 | 20,05 |
| $\frac{\varrho_{T,\,H=O}}{\varrho_{T,\,H=34\ \text{KG}}}$ | 0,95 | 0,89 | 0,21 | 0,19 |
| $\frac{\varrho_{T\ H=34{,}7\,\text{KG}}}{\varrho_{273,\,H=O}}$ | 0,116 | 0,076 | 0,038 | 0,039 |

Entwickeln wir nach dem binomischen Lehrsatz und vernachlässigen wir die höheren Glieder, so ergibt sich

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1 + \frac{\varrho''_{rest}}{\varrho''^{T_1}_{id}} - \frac{\varrho'_{rest}}{\varrho''^{T_1}_{id}} \tag{3}$$

oder:

$$\varrho'_{rest} = \varrho''_{rest} + \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right) \cdot \varrho''^{T_1}_{id} \tag{4}$$

Es betragen nun $\left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right) = 2{,}98.10^{-4}$, $\varrho''^{T_1}_{id} = 4{,}941_6.10^{-6}\ (\Omega \cdot \text{cm})$

$\varrho''_{rest} = 3{,}6115 \cdot 10^{-8}\ (\Omega \cdot \text{cm})$, $\left(\frac{q}{l}\right)_{Mo\,3} = 2{,}643 \cdot 10^{-3}$ cm ;

$\left(\frac{q}{l}\right)_{Mo\,4} = 2{,}736 \cdot 10^{-3}$ cm.

Damit ergibt sich für den Restwiderstand des Mo 3 $\varrho'_{rest} = 3{,}7587 \cdot 10^{-8}\ (\Omega \cdot \text{cm})$

oder $R^{Mo\,3}_{rest} = 1{,}42 \cdot 10^{-5}\ \Omega$ .

Aus den Meßwerten der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß der elektrische Widerstand des Mo 4 bei den Temperaturen des flüssigen und erstarrenden $N_2$ keine wesentliche Erhöhung erfährt, wenn ein Querfeld von 34,7 KG eingeschaltet wird, dagegen erfährt der Widerstand im Temperaturgebiet des $H_2$ im Vergleich zu dem Widerstand ohne Magnetfeld eine mehr als 3-fache Vermehrung; der Wert des Quotienten $\frac{\varrho_{T,H=0}}{\varrho_{T,H=34,7\,KG}}$ sinkt zwischen der Temperatur $T = 77{,}7^0$ abs. und $T = 14{,}0^0$ abs. um mehr als $^1/_5$.

Bemerkenswert an diesen Messungen ist der Umstand, daß das Verhältnis $\frac{\varrho_{T,H=34,7\,KG}}{\varrho_{273,H=0}}$ nicht beliebig durch die Erniedrigung der Meßtemperaturen verkleinert werden kann. Der Wert des Quotienten erreicht schon bei der Temperatur des erstarrenden $H_2$ einen größeren Wert als bei der Meßtemperatur von $T = 20{,}38^0$ abs. Hier spielen offenbar die Superposition der gewöhnlichen Temperaturwiderstandskurve für $H_\perp = 0$ und die Kurve der resultierenden Widerstandsvermehrung eine Rolle, von denen die erste mit sinkender Temperatur abnimmt und die zweite zunimmt.

### f) Kohlersche Regel-Zusammenhang zwischen Temperatur- und Feldstärkenabhängigkeit der Widerstandsänderung.

Nach der Gleichung (27) ist die relative Widerstandsänderung $\frac{\Delta\varrho_{T,H}}{\varrho_{T,H=0}}$ in weiten Temperatur- und Restwiderstandsintervallen lediglich eine Funktion des Verhältnisses der Feldstärke H zum feldfreien Widerstand $\varrho_{T,H=0}$. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken aufeinander zurückzuführen. Diese Regel wird an Mo 3 und Mo 4 geprüft. Die

Zahlentafel 4 gibt das Verhältnis $\frac{\Delta \varrho_{H,T}}{\varrho_{H=0,T}}$ in Abhängigkeit von $\frac{H}{\varrho_{T,H=0}}$ für verschiedene Temperaturen und Feldstärken bis 34,7 KG sowohl für das Mo 3 als auch für das Mo 4 wieder.

Zahlentafel 4.

$\frac{\Delta \varrho_{H,T}}{\varrho_{T,H=0}} = f\left(10^{-11} \frac{H}{\varrho_{H=0,T}}\right)$ $\left[\frac{\text{Gauss}}{\Omega \cdot \text{cm}}\right]$ für Mo 4 und Mo 3

| Metall | T° abs. | H (KG) | $\frac{\Delta \varrho_{H,T}}{\varrho_{T,H=0}}$ | $10^{-11} \frac{H}{\varrho_{H=0,T}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Mo 4 | 77,7 | 34,7 | 0,05 | $0{,}62_8$ |
| Mo 4 | 63,3 | 34,7 | $0{,}12_6$ | $1{,}03_6$ |
| Mo 4 | 20,38 | 34,7 | $3{,}59_6$ | $8{,}49_6$ |
| Mo 4 | 20,38 | 34,18 | $3{,}45_8$ | $8{,}36_9$ |
| Mo 4 | 20,38 | 32,9 | $3{,}31_2$ | $8{,}05_7$ |
| Mo 4 | 20,38 | 31,1 | 3,11 | $7{,}61_5$ |
| Mo 3 | 20,38 | 31,1 | 2,75 | $7{,}59_1$ |
| Mo 3 | 20,38 | 29,3 | 2,48 | $7{,}15_2$ |
| Mo 3 | 20,38 | 28, | 2,33 | $6{,}83_5$ |
| Mo 4 | 20,38 | 27,45 | 2,67 | $6{,}72_2$ |
| Mo 3 | 20,38 | 24,8 | 2,00 | $6{,}05_3$ |
| Mo 4 | 20,38 | 22,7 | 2,01 | $5{,}55_8$ |
| Mo 3 | 20,38 | 22,5 | 1,70 | $5{,}49_2$ |
| Mo 3 | 20,38 | 18,2 | 1,33 | $4{,}44_2$ |
| Mo 4 | 20,38 | 17,3 | 1,28 | $4{,}23_6$ |
| Mo 3 | 20,38 | 13,0 | 0,83 | $3{,}17_4$ |
| Mo 4 | 20,38 | 13,0 | $0{,}86_7$ | $3{,}18_3$ |
| Mo 3 | 20,38 | 10,3 | 0,67 | $2{,}51_4$ |
| Mo 4 | 20,38 | 7,7 | $0{,}43_5$ | $1{,}88_5$ |
| Mo 3 | 20,38 | 6,8 | 0,34 | 1,66 |
| Mo 4 | 14,0 | 34,7 | 4,08 | $9{,}06_5$ |

Die Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Abhängigkeit der beiden Größen von einander. Man sieht, daß die Meßpunkte des Mo 3 und des Mo 4 bei verschiedenen T und H auf einer glatten Kurve liegen, wie dies die Kohler'sche Regel ausspricht.

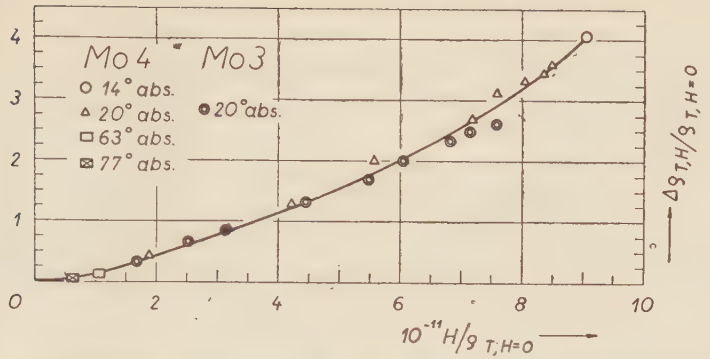


**Abb. 4:** Diagramm nach Kohler für die relative Widerstandszunahme $\frac{\Delta\varrho_{T,H}}{\varrho_{T,H=0}}$ der Molybdänproben Mo 3 und Mo 4 in Abhängigkeit von $\frac{H}{\varrho_{T,H=0}}$ für verschiedene Temperaturen und Feldstärken.

Nachdem Kohler [43]) diese Gesetzmäßigkeit an Hand der Messungen von Kapitza an Mg, Cu, Ag und Au, von de Haas und van Alphen an den polykristallinen Metallen Zn, Cd und Hg, von Justi und Scheffers an W- und Al-Kristall und von de Haas und Nobel an polykristallinem W als richtig zeigt, und nachdem Justi und Scheffers [56]) vor kurzem diese Bestätigung für Bleikristalle erhalten haben, zeigen die vorliegenden Messungen die Richtigkeit des Gesetzes auch für die kubisch-raumzentrierten Molybdän-Einkristalle.

### g) Widerstandszunahme des Mo 3 und Mo 4 in Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Querfeldes bei T = const.

Die orientierenden Messungen ließen erkennen, daß die magnetische Widerstandsvermehrung von dem Winkel zwischen Magnet und Kristallstab abhängt. Deshalb wurden die Messungen einmal für ein Azimut maximaler und ein andermal für ein Azimut minimaler magnetischer Widerstandsänderung ausgeführt. Die Tabellen 5 und 6 geben diese Meßwerte für einen Feldstärkenbereich von 4,8 bis 31,1 KG im Falle des Mo 3 und von 7,7 bis 34,7 KG für das Mo 4 wieder. Die Temperatur war bei diesen Messungen = 20,38° abs.

Tabelle 5

Widerstandszunahme $10^8 . \Delta\varrho\ (\Omega . \mathrm{cm})$ des Mo 3 in Abhängigkeit vom magnetischen Querfeld bei $20^0$ abs.

| $H_\perp$(KG) | Molybdän 3 | | |
|---|---|---|---|
| | in Maximalazimut | in Minimalazimut | $\Delta\varrho$ max / $\Delta\varrho$ min |
| 31,1 | 11,49 | 10,68 | 1,075 |
| 29,3 | 10,47 | 9,85 | 1,063 |
| 28,0 | 9,77 | 9,28 | 1,053 |
| 24,8 | 8,46 | 7,84 | 1,079 |
| 22,5 | 7,12 | (6,70) | 1,062 |
| 22,3 | (7,2) | 6,73 | 1,069 |
| 18,2 | 5,46 | (5,1) | 1,070 |
| 18,0 | — | 5,36 | — |
| 13,0 | 3,37 | — | — |
| 12,8 | — | 3,33 | — |
| 10,3 | 2,83 | 2,65 | — |
| 6,8 | 1,46 | 1,28 | — |
| 4,8 | 0,90 | 0,86 | — |

Tabelle 6

Widerstandszunahme $10^8 . \Delta\varrho\ (\Omega . \mathrm{cm})$ des Mo 4 in Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Querfeldes bei $20^0$ abs.

| $H_\perp$(KG) | Molybdän 4 | | |
|---|---|---|---|
| | in Maximalazimut | in Minimalazimut | $\Delta\varrho$ max / $\Delta\varrho$ min |
| 34,70 | 15,23 | 14,14 | 1,077 |
| 34,20 | (14,70) | 13,69 | 1,073 |
| 34,18 | 14,56 | (13,70) | 1,063 |
| 32,90 | 14,07 | 12,98 | 1,083 |
| 31,1 | 13,23 | 12,20 | 1,084 |
| 27,45 | 11,36 | 10,46 | 1,086 |
| 22,7 | 8,46 | 7,95 | 1,064 |
| 17,3 | 5,30 | 5,14 | — |
| 13,0 | 3,54 | 3,59 | — |
| 7,7 | 1,78 | 1,85 | — |

In den Figuren 5 und 6 ist die Abhängigkeit der transversalen Widerstandszunahme von der Stärke des magnetischen Querfeldes graphisch dargestellt. Diese Kurven zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie die von Justi und Scheffers[20]) an dem kubisch-raumzentrierten Wolfram des entsprechend hohen Restwiderstandes. Wie beim Wolfram wird auch beim Molybdän die quadratische Abhängigkeit der Widerstandszunahme vom Feld durch den Restwiderstand so beeinflußt, daß eine geringere Potenz als 2 auftritt. Eine Sättigung der Widerstandszunahme tritt bei den erreichbaren Feldstärken im Gegensatz zu der früheren Theorie (vgl. 8b) nicht auf.

Wenn man als Maß der Anisotropie der Widerstandsänderung das Verhältnis $\frac{\Delta\varrho_{max}}{\Delta\varrho_{min}}$ (für T = konst.) annimmt, so ergibt sich nach den Tabellen 5 und 6, daß der Wert dieses Quotienten innerhalb der Meßgenauigkeit sowohl bei Mo 3 als auch bei Mo 4 im Bereich der mittleren und hohen Feldstärken unabhängig von der Feldstärke ist.

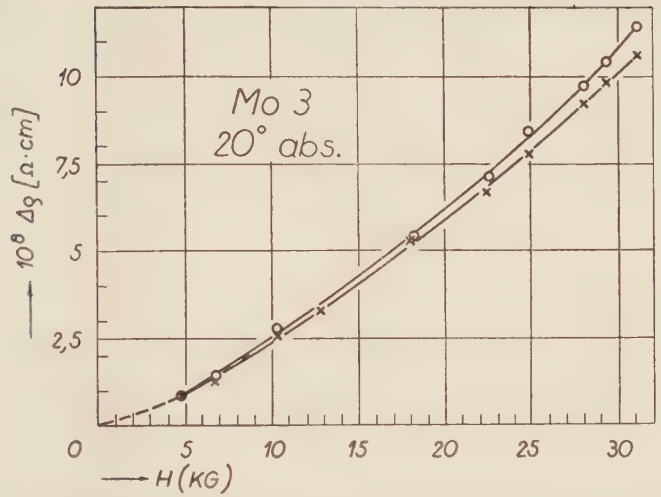


**Abb. 5:** Abhängigkeit der Widerstandszunahme $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) des Mo 3 bei 20° abs. von der Stärke des magnetischen Querfeldes H für ein Azimut höchster Widerstandszunahme (obere Kurve) und niederster Widerstandszunahme (untere Kurve).

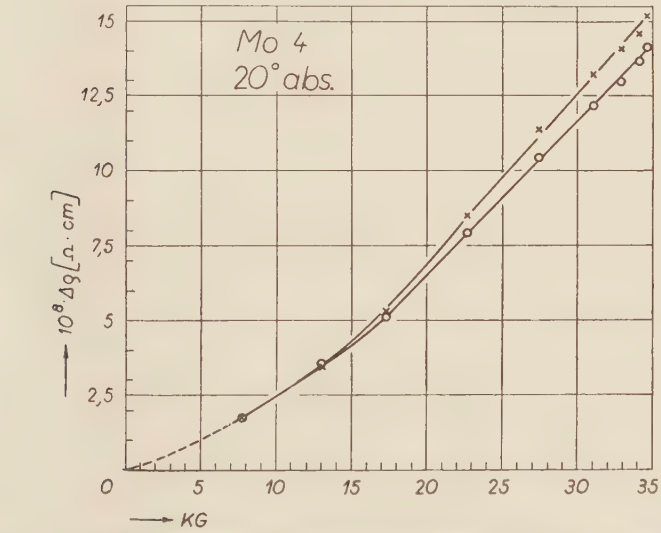


**Abb. 6:** Abhängigkeit der Widerstandszunahme $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) des Mo 4 bei 20° abs. von der Stärke des magnetischen Querfeldes $H_\perp$ für ein Azimut höchster (obere Kurve) und ein Azimut niederster Widerstandszunahme (untere Kurve).

h) Anisotropiemessungen bei konstantem transversalem Feld und bei gleichbleibender Temperatur.

Die Meßwerte hierzu sind für das Mo 3 in die Tabelle 7, diejenigen von Mo 4 in die Tabelle 8 eingetragen. Die Feldstärke betrug $H_\perp = 31{,}1$ KG bei Mo 3, $H_\perp = 34{,}7$ Kilogauß bei Mo 4; die Temperatur wurde bei 20,38° abs. konstant gehalten.

Tabelle 7

Meßergebnisse der Widerstandszunahme $10^8 \cdot \Delta\varrho$ des Mo 3 in Abhängigkeit vom Winkel ($\varphi$) zwischen der Kristallachse und $H_\perp$.

| Mo 3 | |
|---|---|
| 20,38° abs. | 31,1 (kG) |
| l (cm) | 4,00 |
| $\frac{q}{l}$ (cm) | $(2{,}57 \cdot 10^{-3})$ |
| $R_{273,16}$ ($\Omega$) | $1{,}884_2 \cdot 10^{-3}$ |
| $\frac{R_{20,38}}{R_{273,16}}$ | $8{,}44_7 \cdot 10^{-3}$ |
| $\varphi$ (Grad) | $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) |
| 270 | $11{,}1_0$ |
| 265 | $11{,}0_8$ |
| 260 | $10{,}9_4$ |
| 250 | $11{,}1_2$ |
| 240 | $11{,}3_5$ |
| 230 | $11{,}4_5$ |
| 220 | $11{,}2_5$ |
| 210 | $10{,}9_4$ |
| 200 | $10{,}5_7$ |
| 190 | $10{,}6_9$ |
| 180 | $11{,}3_5$ |
| 170 | $11{,}6_6$ |
| 165 | $11{,}7_4$ |
| 160 | $11{,}5_3$ |
| 150 | $11{,}1_4$ |
| 140 | 10,8 |
| 130 | $10{,}3_4$ |
| 120 | $10{,}2_6$ |
| 110 | 10,4 |
| 100 | $10{,}6_1$ |
| 90 | $11{,}0_6$ |

Tabelle 8

Meßergebnisse der Widerstandsvermehrung $10^8 \cdot \Delta\varrho$ des Mo 4 in Abhängigkeit vom Winkel ($\varphi$) zwischen der Kristallachse und dem Magnetfeld.

| Mo 4 | |
|---|---|
| T = 20,38° abs. | H = 34,7 kG |
| l (cm) | 4,70 |
| $\frac{q}{l}$ (cm) | $2{,}73_6 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_{273,16}$ ($\Omega$) | $1{,}8193_6 \cdot 10^{-3}$ |
| $\frac{R_{20,38}}{R_{273,16}}$ | $8{,}203 \cdot 10^{-3}$ |
| $\varphi$ (Grad) | $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) |
| 90 | $15{,}2_5$ |
| 80 | 15,1 |
| 70 | $14{,}9_5$ |
| 60 | $14{,}5_8$ |
| 50 | $14{,}0_2$ |
| 40 | 14,4 |
| 30 | $14{,}8_2$ |
| 20 | $15{,}3_6$ |
| 10 | $15{,}4_8$ |
| 0 | $15{,}4_5$ |
| 350 | $14{,}9_5$ |
| 340 | $14{,}9_1$ |
| 330 | $14{,}9_2$ |
| 320 | $14{,}1_8$ |
| 310 | $13{,}9_2$ |
| 300 | $14{,}0_8$ |
| 290 | $14{,}1_7$ |
| 280 | $14{,}6_8$ |
| 270 | $15{,}3_8$ |

Um die Abhängigkeit der Widerstandsänderung für alle möglichen Winkel zwischen dem Kristallstab und Magnetfeld festzustellen, waren die Kristallstäbe in dem Vakuummantelgefäß festgefroren, der Magnet wurde um den Kristallstab als Achse von 0° bis 180° gedreht. Der Abstand zweier Meßpunkte entspricht einer Drehung des Magneten um 10 Grad. Eine solche Dichte der Meßpunkte erscheint nach dem Diagramm Abb. 7 völlig ausreichend.

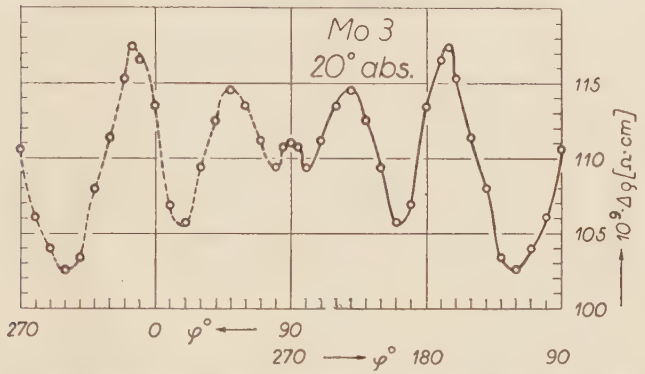


**Abb. 7:** Anisotropie der Widerstandsvermehrung $10^9\,\Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) des Mo 3 bei 20° abs. durch ein Querfeld $H_\perp = 31{,}1$ KG unter verschiedenen Winkeln zwischen Kristallstabachse und Magnetfeld.

Das Drehdiagramm zeigt den Anisotropieverlauf der Widerstandsänderung des Mo 3; man beachte die 6 annähernd symmetrischen Maxima und 6 Minima der Widerstandszunahme, die in Übereinstimmung zu den 6 Anwachsstreifen des Molybdän-Einkristalls darauf schließen lassen, daß die Stabachse annähernd // [111] ist. In verschiedenen Orientierungen vorgnommene Feldumkehrungen hatten gezeigt, daß diese keinen Einfluß auf den elektrischen Widerstand haben; deshalb brauchten nicht alle vier Quadranten durchgemessen zu werden, sondern es genügte, zwei Quadranten zu messen und die 180° verschobenen Azimute spiegelbildlich zu ergänzen. — Der Grund, weshalb die Symmetrie der gemessenen Drehkurve nicht eine vollkommene ist, liegt darin, daß die Kristallstabachse offenbar nicht genau mit der [111]-Achse zusammenfällt.

Das Polardiagramm Abb. 8 zeigt für Mo 4 einen ähnlichen Verlauf der Widerstandszunahme in Abhängigkeit vom Winkel zwischen $H_{\perp}$ und einer Kristallstabachse, wie sie schon bei Mo 3 dargestellt wurde. Der maximale und minimale Wert der Widerstandsvermehrung weichen voneinander um etwa 10% ab.

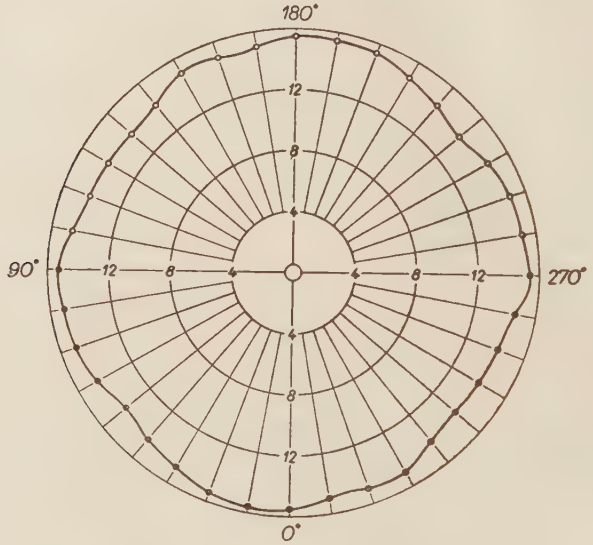


**Abb. 8:** Polardiagramm der Widerstandszunahme $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) des Mo 4 bei $20^0$ abs. und dem konstanten Querfeld $H_{\perp} = 34{,}7$ KG in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld und Kristallstabachse.

Es ist also klar erkennbar, daß sowohl das Mo 3 als auch das Mo 4 eine elektrische Anisotropie in starken Magnetfeldern zeigen, wodurch auch für Molybdän die Vorstellung eines isotropen freien Elektronengases fallen gelassen werden muß. Eine Erweiterung der Anistropie-Messungen bis zu kleineren Feldstärken war aussichtslos, weil die Größe der Anisotropie bei Mo 4 zu klein wurde, um genauere Messungen durchzuführen. —

i) Vergleichende Messung des Längseffektes $\Delta \varrho_{H//}$ und seines Überganges zum Quereffekt $\Delta \varrho_{H\perp}$ an Mo 4 und an Wo 8b bei 20,38° abs.

Als Längseffekt $\Delta \varrho_{H//}$ bezeichnen wir diejenige Widerstandsvermehrung, die eintritt, wenn das Magnetfeld parallel zur Stromrichtung steht, die ihrerseits mit der Stabachse zusammenfällt. Da die Stablänge aus meßtechnischen Gründen ein Vielfaches der Stabdicke betragen muß, läßt sich im Längseffekt ein wesentlich größerer Polschuhabstand als beim Quereffekt nicht vermeiden. Es wurde mit einem Polschuhabstand von 85 mm gearbeitet, der eine Feldstärke von 11,46 KG ergibt. Da die Kraftlinien des Magneten horizontal verlaufen, muß auch das Stäbchen bei den Messungen horizontal liegen; so ergibt sich die Möglichkeit, in derselben Meßanordnung sowohl den Längs- wie den Quereffekt und alle dazwischen liegenden Winkel zwischen J und H durchzumessen.

Bei der angegebenen Feldstärke und 20,38° abs. ergab sich nach der Tabelle 9 für Mo 4 der Längseffekt zu $\Delta \varrho_{H//} = 11{,}29 \cdot 10^{-9}$ (Ohm. cm) und der Quereffekt zu $\Delta \varrho_{H\perp} = 34{,}8_3 \cdot 10^{-9}$ (Ohm. cm), so daß der Längseffekt etwa $^1/_3$ des Quereffektes beträgt.

Tabelle 9

Meßwerte der Widerstandszunahme $10^9 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega$ . cm) des Mo 4 bei 20° abs. und H = 11,46 KG. Drehung des Magneten um den horizontal montierenden Kristallstab. Übergang vom Longitudinaleffekt $H_{//}$ zum Transversaleffekt $H_\perp$.

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| Mo 4 | | T = 20,38 abs. |
| $\varphi$ (Grad) | $10^9 \cdot \Delta\varrho$ | $10^9 \cdot \Delta\varrho_{ber.}$ nach Formel (33) |
| 90 | $34{,}8_3$ | $34{,}8_3$ |
| 80 | $34{,}2_5$ | $34{,}1_2$ |
| 70 | $32{,}7_9$ | $32{,}0_8$ |
| 60 | $31{,}1_6$ | $28{,}9_5$ |
| 50 | $27{,}8_7$ | $25{,}1_1$ |
| 40 | $23{,}6_3$ | $21{,}0_2$ |
| 30 | $19{,}1_9$ | $17{,}1_8$ |

⟨Forts. Tab. 9⟩

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| Mo 4 | | $T = 20{,}38°$ abs. |
| $\varphi$ (Grad) | $10^9 \cdot \Delta\varrho$ | $10^9 \cdot \Delta\varrho_{ber.}$ nach Formel (33) |
| 20 | $16{,}1_0$ | $14{,}0_5$ |
| 10 | 13,0 | $12{,}0_0$ |
| 0 | $11{,}2_9$ | $11{,}2_9$ |
| 350 | $12{,}8_3$ | $12{,}0_0$ |
| 340 | $15{,}5_1$ | $14{,}0_5$ |
| 330 | $18{,}7_7$ | $17{,}1_8$ |
| 320 | $23{,}1_8$ | $21{,}0_2$ |
| 310 | $27{,}0_1$ | $25{,}1_1$ |
| 300 | $30{,}2_7$ | $28{,}9_5$ |
| 290 | $32{,}0_0$ | $32{,}0_8$ |
| 280 | $33{,}9_0$ | $34{,}1_2$ |
| 270 | $34{,}8_3$ | $34{,}8_3$ |

Danach scheint es zunächst, daß bei Molybdän anders als bei Wolfram der Längs- und Quereffekt von derselben Größenordnung seien. Dieser Schluß ist aber insofern unberechtigt, als der Longitudinaleffekt an Wolfram 13a von Justi und Scheffers [16]) mit erheblich kleinerem Restwiderstand und stärkerem Magnetfeld ($H_{//} = 21{,}8$ KG) gemessen wurde. Der Vergleich muß mit einer Wolframprobe von ähnlich großem Restwiderstand wie bei Mo 4 und bei einer niedrigeren Feldstärke durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden neue Messungen an einer Wolframprobe Wo 8b ausgeführt, die ebenfalls von Dr. van Liempt hergestellt worden war und mit einem Widerstandsverhältnis von $\varrho_{20} / \varrho_{273} = 0{,}0027$ einen Restwiderstand von 0,204% des Eispunktswiderstandes besaß; dieser Restwiderstand ist also nur noch um den Faktor 3,5 kleiner als bei Mo 4. Die Abb. 10 bringt die Meßergebnisse an diesem Wo 8b bei 20,38° abs. und $H = 9{,}33$ KG. Man erkennt aus diesem Polardiagramm, daß der Quereffekt $\Delta\varrho_{\perp} = 67{,}4 \cdot 10^{-9}$, der Längseffekt $\Delta\varrho_{//} = 7{,}33 \cdot 10^{-9}$ (Ohm. cm) beträgt, das Verhältnis also $\Delta\varrho_{\perp} / \Delta\varrho_{//} = 9{,}2$ ist. Dieser Betrag ist nur noch rund 3 mal größer als bei Mo 4, für das man nach Tab. 9 den Betrag $\Delta\varrho_{\perp} / \Delta\varrho_{//} = 3$ erhält. Berücksich-

tigt man nun noch, daß nach den Messungen von Justi und Scheffers [16]) an Wo 13a, Wo 17a und Wo 6b sowie den eigenen Messungen an Wo 8b das Verhältnis $\triangle \varrho_{\perp} / \triangle \varrho_{//}$ mit weiter wachsendem Restwiderstand weiter sinken wird, so gelangt man zu dem Schluß, daß Wolfram und Molybdän bei glei-

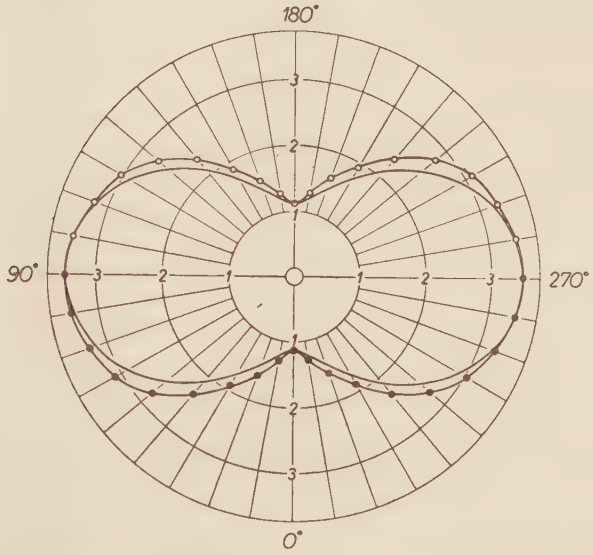


**Abb. 9:** Polardiagramm der Widerstandsvermehrung $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) des Mo 4 bei $20^0$ abs. im konstanten Feld von 11,5 kG in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ und Stromrichtung J. Im Azimut $0^0$—$180^0$ steht das Feld parallel (Longitudinaleffekt), im Azimut $90^0$—$270^0$ senkrecht (Transversaleffekt) zur Stromrichtung = Stabachse. Äußere Kurve aus Meßwerten der Tabelle 9, Spalte **2**, innere Kurve aus Spalte **3** berechnet nach Formel **33**.

chem Restwiderstand, Magnetfeld und Temperatur sehr angenähert einen gleichen Zahlenwert von $\triangle \varrho_{\perp} / \triangle \varrho_{//}$ ergeben, und daß auch insofern die Kohler'sche Theorie zweiwertiger raumzentrierter Metalle gleich gut für Wolfram und Molybdän zutrifft.

In den beiden Polardiagrammen Abb. 9 und 10 sind außer den Verbindungslinien der Meßpunkte glatte Kurven eingetragen, die auf Grund des tensoriell verallgemeinerten Ge-

setzes, angewandt auf die Voigt'sche Formel (21) für Widerstände im Magnetfeld:

$$\Delta \varrho_{\varphi} = \Delta \varrho_{//} \cdot \cos^2\varphi + \Delta \varrho_{\perp} \cdot \sin^2\varphi \qquad (33)$$

berechnet sind, wie es schon de Haas und van Alphen [57]) auf die Widerstandszunahme polykristalliner Proben, und Justi und Scheffers [16]) auf W-Kristalle angewandt hatten. Dieses

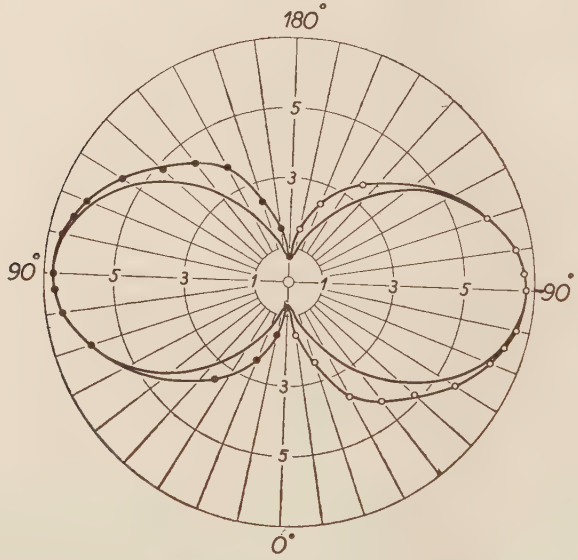


**Abb. 10:** Polardiagramm der Widerstandszunahme $10^8 \cdot \Delta\varrho$ ($\Omega \cdot$ cm) des Wo 8b bei 20° abs. und konstantem Feld von 9,3 kG in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ und Stromrichtung J. Im Azimut 0°—180° steht das Feld parallel (Longitudinaleffekt), im Azimut +90°—90° senkrecht (Transversaleffekt) zur Stromrichtung = Stabachse. Äußere Kurve aus Meßwerten, innere Kurve berechnet nach Formel 33.

Gesetz ist für isotrope (polykristalline) Proben für beliebige Magnetfelder abgeleitet [22]) und hat sich für solche bei den Messungen von de Haas bewährt. Umgekehrt ersieht man aus den Polardiagrammen von Mo 4 und Wo 8b, daß die Übereinstimmung zwischen Gleichung (33) und den Meßwerten keine vollständige ist, wenn die Messungen an anisotropen Leitern ausgeführt werden. Die Ursache der elektri-

schen Anisotropie zeigt sich auch deutlich darin, daß das Polardiagramm von Wo 8b zu Geraden + 90° — 90° nicht symmetrisch ist. Daß diese Abweichung zwischen Berechnung und Messung bei dem wesentlich anisotroperen Kristall Wo 13a und Wo 17a von Justi und Scheffers [16]) geringer ausfällt, erklärt sich folgendermaßen:

Wir zerlegen das Magnetfeld in eine Komponente ⊥ zum Stab ($H_\perp$) und eine Komponente // zum Stab (H //); nun ist 1) die transversale Widerstandsänderung dieser reinen Kristalle proportional zu $H^2_\perp$, also bei einer Drehung des Magnetfeldes proportional zu $(H \cdot \sin\varphi)^2$; 2) die longitudinale Widerstandsänderung, die H // entspricht, beträgt nur einige Tausendstel des Quereffektes, so daß der Beitrag von H // zur Widerstandsänderung vernachlässigt werden kann. Deshalb besteht hier die Gleichung

$$\Delta\varrho_\varphi = \Delta\varrho_\perp \cdot \sin^2\varphi \qquad (33a)$$

## II. Messungen an Indium.

Nachdem die vorhergehenden Messungen gezeigt haben, daß Molybdän dem gleichen galvanomagnetischen Typus angehört wie Wolfram, schien es wünschenswert zu untersuchen, ob auch die an Aluminium von Justi und Scheffers [15]) gefundenen eigentümlichen Erscheinungen an einem anderen kubisch-flächenzentrierten Metall der 3. Spalte des periodischen Systems auftreten. In dieser Spalte sind jedoch keine geeigneten anderen kubisch-flächenzentrierten Metalle vorhanden; deshalb wurde Indium gewählt, das als tetragonal mit dem Achsenverhältnis c/a = 1,06 als pseudokubisch-flächenzentriert angesprochen werden kann. Für dieses Metall liegen nur wenige Messungen von Meißner und Voigt [58]) über die Temperaturabhängigkeit sowie von de Haas und Blom [59]) über die Widerstandszunahme im Querfeld bei 14° abs. vor.

Die nachfolgend beschriebenen Messungen an reinstem Indium hatten daher folgende Aufgaben:

1) Festlegung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zwischen dem Sprungpunkt (3,4°) und 373° abs.,

2) Bestimmung des Absolutwertes des elektrischen Widerstandes bei 0° C,

3) Berechnung des Temperaturkoeffizienten zwischen 0° und 100° C,

4) Neuberechnung der Debye'schen charakteristischen Temperatur $\Theta_D$,

5) Vergleich des magnetischen Quereffektes mit demjenigen an Al.

Das reinste Indium wurde von Dr. W. Franke-Frankfurt bezogen und in Hartglasröhrchen von ca. 3 mm lichter Weite unter Vakuum umgeschmolzen; das Erstarren erfolgte mit einem Temperaturgefälle, und verschiedene aus dem Glas ausgelöste Proben erwiesen sich als Einkristalle. Die durchgemessene Probe blieb hierbei in dem Röhrchen, in das Strom- und Spannungsdrähte aus 0,1 mm Pt-Draht eingeschmolzen waren.

Das Widerstandsverhältnis $\frac{R_{4,2}}{R_{273}} = 0{,}00208$ mit einem Restwiderstand von weniger als 0,2% von $R_{273}$ läßt erkennen, daß die hier durchgemessene In-Probe reiner ist als alle bisher untersuchten Proben, geben doch z. B. Meißner und Voigt für ihr In 1 $\frac{R_{4,2}}{R_{273}} = 0{,}00387$ an. Weiter zeigt ein Vergleich zu vorliegenden Messungen von de Haas und Blom, die keinen Zahlenwert für $R_{rest}$ angeben, daß der hier untersuchte Kristall einen um etwa 100 Prozent größeren magnetischen Quereffekt bei gleicher Temperatur (14° abs.) erfährt; hieraus kann man nach dem Kohler'schen Gesetz schließen, daß auch die Probe von de Haas und Mitarbeiter einen wesentlich höheren Restwiderstand besaß.

Die Versuchs- und die Meßanordnung sowie die Meßmethode und die Temperaturmessung war dieselbe wie schon im Abschnitt I erläutert worden ist. Die höchste magnetische Feldstärke betrug $H_\perp = 34{,}7$ Kilogauß.

## Meßergebnisse.

a) Widerstandsmessungen ohne Magnefeld.

In der Tabelle 10 wird die Abhängigkeit der Widerstandsverhältnisse $r_{beob.} = \frac{R_T}{R_{273}}$ von der Temperatur zwischen 3,7° abs. und 373° abs. angegeben. Zum Vergleich sind die Meßwerte von Meißner und Voigt [58]) herangezogen worden. Die Spalte 4 gibt die reduzierten, für das ideal reine Metall gültigen $r_{red}$ wieder, die nach der Formel (29) berechnet worden sind. In die Tabelle sind ferner die Werte für $r_{ber.}$ eingetragen, die, wie im vorigen Abschnitt, nach der Grüneisen'schen Widerstandsformel (30) mit $\Theta_D = 96°$ ausgerechnet sind.

Tabelle 10.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| T° abs. | Meißner u. Voigt | Foroud | | |
| | In 1 | In—Einkristall 3 | | |
| | L = 20 mm D = 1,5 mm | L = 49 mm | D = 2,3 mm | |
| | $r_{beob.}$ | $r_{beob.}$ | $r_{red.}$ nach (29) | $r_{ber.}$ nach (30) |
| 373,16 | — | $1{,}507_7$ | 1,508 | 1,370 |
| 273,16 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 78 | — | 0,2448 | 0,2435 | 0,2662 |
| 77,8 | 0,2177 | — | — | — |
| 63,2 | — | 0,1689 | 0,1672 | 0,2070 |
| $20{,}4_6$ | 0,0256 | — | — | — |
| $20{,}4_1$ | — | 0,0323 | $0{,}0304_0$ | $0{,}0303_6$ |
| 14,0 | — | 0,0178 | $0{,}0158_7$ | $0{,}0103_2$ |
| 4,2 | 0,00387 | $0{,}00208_5$ | $0{,}0001_0$ | $0{,}0001_0$ |
| 3,7 | — | $0{,}00203_3$ | $0{,}0000_5$ | $0{,}0000_6$ |
| $3{,}4_5$ | $0{,}0036_3$ | — | — | — |
| $R_{273}$ (Ω) | $1{,}451 \cdot 10^{-3}$ | | $8{,}984_7 \cdot 10^{-4}$ | |

### b) Bestimmung der charakteristischen Temperatur $\Theta_D$.

Nachdem nun der Restwiderstand der Indiumprobe bekannt ist, können wir aus den für ideal reines Indium gültigen reduzierten Widerstandswerten die $\Theta_D$ berechnen. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Formel (30a), wobei $T_1 = 20^0$ abs., $T_2 = 373{,}16^0$ abs. angesetzt war. Die Zahlenrechnung ergibt für die mittlere charakteristische Temperatur $\Theta_{D\,mittel} = 96^0$. Dieser Wert ist bedeutend kleiner als der von Meißner und Voigt [58]) angegebene Betrag von $\Theta_D = 198^0$ abs. Der Grund liegt darin, daß Meißner und Voigt den $\Theta$-Wert so bestimmten, daß sie die theoretische Kurve durch den experimentell gemessenen Wert bei $T = 77{,}8^0$ abs. gehen lassen. Die Folge davon ist, daß diese theoretische Kurve in tiefen Temperaturen vollkommen versagt, während doch die Größe von $\Theta_D$ im wesentlichen durch den Temperaturabfall in tiefen Temperaturen gegeben ist. Man wird also zweckmäßiger so vorgehen, daß die theoretische Formel (30a) die Werte in tiefen Temperaturen einigermaßen richtig liefert. Im allgemeinen sind dann die Abweichungen in Mitteltemperaturen nicht zu groß.

Zum Vergleich wird noch die $\Theta_D$-Berechnung nach der Lindemann'schen Schmelzpunktsformel (Gl. 31) durchgeführt. Hier ergibt sich mit der Schmelztemperatur $T_s = 437^0$ abs., dem Atomgewicht von $M = 114{,}76$ und dem Atomvolumen $V = 15{,}82_9$ ein $\Theta_D = 105^0$ abs.

### c) Berechnung des Temperaturkoeffizienten $\alpha$ zwischen $0^0$ und $100^0$ C.

Aus den Widerstandsmessungen bei den Temperaturen $T_1 = 273{,}16^0$ abs. und $T_2 = 373{,}16^0$ abs. wurde mit Hilfe der Definitionsformel für $\alpha$ (Gl. 32) die bisher noch unbekannte Größe des Temperaturkoeffizienten des ideal reinen In ausgerechnet. Es ergibt sich hierfür

$$\alpha = 5{,}09 \cdot 10^{-3}.$$

### d) Bestimmung des spezifischen Widerstandes des In bei 0° und 18° C.

Um diesen Zahlenwert ($\varrho$) zu erhalten, war es notwendig, wegen $\varrho_T = R_T \cdot \frac{q}{l}$ den geometrischen Faktor $\frac{q}{l}$ zu ermitteln. Er wurde durch eine Vergleichsmessung mit Hg festgestellt, auf dessen spezifischen Widerstand alle Metalle wegen der Definition „Ohm" bezogen sind. Hierzu wurde nach Abschluß der Messungen an In dieses Metall aus seinem Glasröhrchen entfernt und an Stelle des In reinstes Hg eingefüllt.

Die Messung bei 18,25° C ergab $R_{Hg}^{18,25^0} = 10{,}473 \cdot 10^{-3}$ ($\Omega$), für $t = 18^0$ C erhält man $R_{Hg}^{18^0} = 10{,}470 \cdot 10^{-3}$ ($\Omega$) und $\frac{q}{l} = \left(\frac{\varrho}{R}\right)_{Hg}^{18} = \frac{0{,}958 \cdot 10^{-4}}{10{,}470 \cdot 10^{-3}} = 9{,}149_7 \cdot 10^{-3}$ cm; damit ergibt sich für den spezifischen elektrischen Widerstand des Indiums bei 0° C $\varrho_{In}^{0^0} = 0{,}0822 \cdot 10^{-4}$ ($\Omega$. cm).

Mit Hilfe der Formel

$$\varrho_0 = \frac{\varrho_{18}}{1 + \alpha \cdot 18} \tag{34}$$

erhält man für $\varrho_{In}^{18} = \underline{0{,}0897 \cdot 10^{-4}\ (\Omega.\ \text{cm}).}$

### e) Der magnetische Quereffekt $\Delta\varrho_\perp$ des Indiums.

Die Tabelle 11 und die Abbildung 11 zeigen im einzelnen den beschleunigten Anstieg der relativen Widerstandszunahme in Abhängigkeit von der Stärke des magnetischen Querfeldes. Es wurde nicht $\Delta\varrho_\perp$, sondern $\frac{\Delta\varrho_\perp}{\varrho_{273,\,H=0}} = \frac{\Delta R_\perp}{R_{273,\,H=0}}$ als Ordinate aufgetragen, um einen Vergleich mit den entsprechenden Messungen von de Haas und Blom [59]) bei

derselben Temperatur 14° abs. zu ermöglichen, wo sie nur etwa ein halb so große Effekte erhielten. Ohne Kenntnis des Zahlenwertes von $\frac{\varrho_{20}}{\varrho_{273}}$, den de Haas und Blom nicht angeben, läßt es sich nicht beweisen, sondern nur wahrscheinlich machen, daß diese geringere Widerstandszunahme durch einen höheren Restwiderstand ihrer Probe verursacht wird.

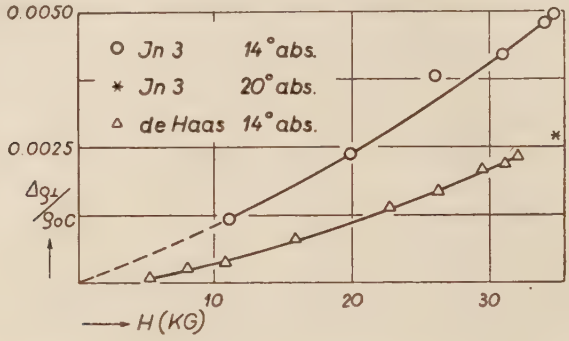


**Abb. 11:** Abhängigkeit des Widerstandsverhältnisses $\frac{\Delta \varrho_{\perp}}{\varrho_{273}}$ von der Stärke des magnetischen Querfeldes bei 14° abs. für In 3 (obere Kurve) und Vergleich mit den Messungen von de Haas (untere Kurve).

Tabelle 11.

| In 3 | 14° abs. |
|---|---|
| H (KG) | $10^3 \cdot \Delta R_{\perp} / R_{273}$ |
| 34,7 | 4,94 |
| 34,0 | $4{,}76_7$ |
| 31,1 | $4{,}22_5$ |
| 26,1 | 3,79 |
| $19{,}8_5$ | 2,38 |
| 11,0 | 1,23 |

Die relative Widerstandszunahme beträgt nämlich für In 3 bei 34,7 KG und 14,0° abs. 0,49%, bei 20° abs. dagegen weniger als 0,27%, also etwa so viel wie die Kurve von de Haas und Blom für 14,0° abs. ergibt. Bezieht man die Widerstandszunahme statt auf 273,16° abs. auf den feldfreien Widerstand

bei derselben Temperatur, so erhält man eine relative Widerstandsvermehrung von $\approx 9\%$ bei 20,38° abs. und $\approx 27\%$ bei 14,0° abs. Durch diesen geringen Betrag der Widerstandszunahme, durch das beschleunigte Ansteigen von $\Delta \varrho_{\perp}$ mit $H_{\perp}$ und durch Fortfall einer Anisotropie von meßbarer Größe ähnelt das In bei 14,0° abs. und 20° abs. galvanomagnetisch dem Al bei 58° abs. und 82° abs. nach Justi und Scheffers, also bei ungefähr gleichen reduzierten Temperaturen $\frac{T}{\Theta}$ ($\Theta_{Al} = 395$). Ob Indium galvanomagnetisch genau dem Al-Typus entspricht, ließe sich infolge der sehr kleinen $\Theta_{In}$ erst bei sehr viel niedrigeren Temperaturen (bis zu 1° abs.) entscheiden.

## Zusammenfassung.

Im ersten Teil der Abhandlung wird eine Darstellung der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur und unter dem Einfluß magnetischer Längs- und Querfelder gegeben und über die Anisotropie des Widerstandes speziell für Mo und In Rechnungen durchgeführt. Besonders wird auf die Vorstellung eingegangen, daß an die Stelle einer universellen Elektronengastheorie eine Theorie von Leitfähigkeitstypen zu treten hat, die alle Metalle gleicher Wertigkeit und ähnlicher Kristallstruktur umfaßt. Im zweiten Teil werden Widerstandsmessungen an Molybdän- und Indium-Kristallen im Temperaturbereich von 3,7° bis 373° abs. und unter der Einwirkung von magnetischen Quer- und Längsfeldern bis zu 35000 Gauß beschrieben. Die experimentell festgestellte Temperaturabhängigkeit des Mo-Widerstandes zwischen 20° und 373° abs. kann angenähert durch eine Debye-Grüneisen'sche Funktion der charakteristischen Temperatur $\Theta_D = 384°$ dargestellt werden; aus der Lindemann'schen Schmelzpunktsformel folgt mit befriedigender Übereinstimmung $\Theta_D = 355°$. Der normale Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 100° C wird zu $\alpha_{Mo} = 4{,}71 \cdot 10^{-3}$ je Grad gemessen. Mit 0,7% des Eispunktswider-

standes $R_{273}$ zeigen die untersuchten von van Liempt aus Mo $Cl_5$-Gas niedergeschlagenen Mo-Kristalle einen bisher unerreicht niedrigen Restwiderstand; der früher unterhalb von 20° abs. beobachtete Wiederanstieg des Widerstandes verschwindet bei fortschreitender Reinheit des Metalls. Durch das magnetische Querfeld von 35000 Gauß wurde der Widerstand bei 20° abs. anisotrop und im Mittel verfünffacht; hierbei verhält sich Mo im einzelnen auch quantitativ wie Wolfram gleicher Reinheit. Auch der magnetische Längseffekt ($^1/_3$ des Quereffektes bei 20° abs. und 11 Kilogauß) ist ähnlich wie bei Wolfram, was durch eigens hierzu angestellte Messungen an einem Wo-Kristall belegt wird. Ebenfalls wird die Kohler'sche Regel, daß die relative Widerstandsvermehrung $\frac{\Delta \varrho_{T,H}}{\varrho_{T,H=0}}$ in weiten Temperatur- und Restwiderstandsintervallen lediglich eine Fuktion des Verhältnisses der Feldstärke H zum feldfreien Widerstand $\varrho_{T,H=0}$ ist, an Mo-Kristallen geprüft und als gültig erkannt. Alle diese Befunde zeigen, daß Mo demselben Leitfähigkeitstypus angehört wie W nach Justi und Scheffers.

Auch das untersuchte Indium zeigte mit $0{,}002 \cdot R_{273}$ einen bisher unerreicht niedrigen Restwiderstand. Die gemessene Temperaturfunktion wird durch eine Grüneisenfunktion mit $\Theta_D = 96°$ dargestellt, während man nach Lindemann $\Theta_D = 105°$ ermittelt. Der normale Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 100° C beträgt $\alpha = 5{,}09 \cdot 10^{-3}$ je Grad. Durch eine Absolutmessung wird der bisher unbekannte spezifische Widerstand des In zu $\varrho_{273} = 8{,}220_7 \cdot 10^{-6}$ ($\Omega$. cm) bzw. $\varrho_{291} = 8{,}973_8 \cdot 10^{-6}$ ($\Omega$.cm) festgestellt. Die magnetische Widerstandsvermehrung durch ein Querfeld von 35000 Gauß bei 20° und 14° abs. ist mit 9% bzw. 27% des feldfreien Widerstandes sehr gering, entsprechend dem gefundenen niedrigen $\Theta_D$-Wert. In Übereinstimmung mit der Kohler'schen Regel ist auch hier die Zunahme der Widerstandsvermehrung bei sinkender Temperatur und steigender Feldstärke mit einem beschleunigten Anstieg verknüpft. Schließlich wird das galvanomag-

netische Verhalten des In mit demjenigen des Al nach Justi und Scheffers als Metall annähernd gleichen Leitfähigkeitstypus verglichen.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Regierungsrat Dozenten Dr. E. Justi, ebenso wie die Anleitung bei den Messungen; ferner gilt mein Dank Herrn Dozenten Dr. M. Kohler für viele anregende Diskussionen. Für die Erlaubnis, in einem Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt arbeiten zu dürfen, danke ich deren Präsidenten, Herrn Professor Dr. J. Stark, sowie Herrn Direktor Professor Dr. F. Henning. Ebenso danke ich Herrn Regierungsrat Dr. K. Steiner für die Herstellung des flüssigen Stickstoffs und Wasserstoffs, sowie für die Möglichkeit, in seinem Laboratorium Messungen in flüssigem Helium ausführen zu dürfen. Besonderer Dank gebührt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, deren Mittel ich bei meinen Versuchen benutzen durfte.

## Literaturverzeichnis.


1. **Tolman, R. C.** u. **Stewart, T. D.:** Phys. Rev. **8,** 97, 1916; **9,** 164, 1917.
2. **Tolman, R. C., Karrer, S.** u. **Guernsey, E. W.:** Phys. Rev. **21,** 525, 1923.
3. **Tolman, R. C.** u. **Mott-Smith, W. M.:** Phys. Rev. **28,** 794, 1926.
4. **Drude, P.:** Ann. d. Phys. **1,** 566, 1900; **3,** 370, 869, 1900; **7,** 687, 1902; **14,** 936, 1904.
5. **Lorentz, H. A.:** Proc. Amsterdam **7,** 438, 585, 684, 1905; Theory of Electrons, Leipzig 1909; Wolfskehl-Vortrag Göttingen, 1914.
6. **Wiedemann, G.** u. **Frank, R.:** Pogg. Ann. **89,** 497, 1853.
7. **Sommerfeld, A.:** Naturwiss. **15,** 825, 1927; **16,** 374, 1928; Zeitschrift f. Phys. **47,** 1, 43, 1928; VDI-Zeitschr. **74,** 585, 1930; Congrès Int. d'électric. Paris, 1932.
8. **Kapitza, P.:** Proc. Roy. Soc. London, **119,** 358, 401, 1928; **123,** 292, 1929; Metallwirtschaft **8,** 443, 1929.
9. **Meißner, W.** u. **Scheffers, H.:** Phys. Zeitschr. **30,** 827, 1929; **31,** 574, 1930.
10. **Peierls, R.:** Leipziger Vorträge 76, 1930; Ann. d. Phys. **10,** 97, 1931; Ergebn. d. exakten Naturwiss. **11,** 314, 1932.
11. **Bloch, F.:** Zeitschr. f. Phys. **52,** 555, 1928; **59,** 208, 1930.
12. **Jones, H.** u. **Zener:** Proc. Roy. Soc. London, **145,** 269, 1934.
13. **Jones, H.:** Proc. Soc. London, **155,** 653, 1936.
14. **de Haas, W. J.** u. **Blom, J. W.:** Comm. Leiden, Suppl. 82 c.
15. **Justi, E.** u. **Scheffers, H.:** Phys. Zeitschr. **3,** 105, 1938.
16. **Justi, E.** u. **Scheffers, H.:** Phys. Zeitschr. **22,** 891, 1937.
17. **de Haas, W. J.** u. **Blom, J. W.:** Comm. Leiden, Suppl. 229 b, 231 b, 237 d.
18. **Milner, C. J.:** Proc. Roy. Soc. **160,** 207, 1937.
19. **Kohler, M.:** Phys. Zeitschr. **1,** 9, 1938.
20. **Justi, E.** u. **Scheffers, H.:** Phys. Zeitschr. **20,** 700, 1936; **22,** 891, 1937.
21. **Voigt, W.:** Kristallphysik-Leipzig, 1910.
22. **Kohler, M.:** Ann. d. Phys. **20,** 891, 1934; Zeitschr. f. Phys. **95,** 365, 1935.
23. **Stierstadt, O.:** Zeitschr. f. Phys. **80,** 636, 1933; **85,** 310, 1933.
24. **Bridgman, P. W.:** Proc. Nat. acad. Sci. Amer. **14,** 943, 1928; **63,** 351, 1929.
25. **Goens E.** u. **Grüneisen, E.:** Ann. d. Phys. **14,** 164, 1932.
26. **Goens, E.** u. **Schmidt, E.:** Naturwiss. **19,** 376, 1931.
27. **Sckell, O.:** Ann. d. Phys. **6,** 932, 1930.
28. **Meißner, W.** u. **Voigt, B.:** Ann. d. Phys. **7,** 892, 1930.
29. **Schubnikow, L.** u. **de Haas W. J.:** Comm. Leiden, 207 c.
30. **Clausius, R.:** Pogg. Ann. **104,** 605, 1858.
31. **Wien, W.:** Berliner Sitz.Ber. 184, 1913; Handb. d. Radiologie von M. v. Laue, Arbeit von Ricke: Wien'sche Theorie.
32. **Grüneisen, E.:** Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 186, 1913; **20,** 36, 1918; Artikel metallische Leitfähigkeit Handb. d. Physik von Geiger-Scheel, **13,** 22, 1928.
33. **Grüneisen, E.:** Leipziger Vorträge, 46, 1930; W. Wien u. F. Harms, Handb. d. Exp. Phys., Bd. XI/2, Kapitel II, S. 47, 1935.
34. **Bloch, F.:** Zeitschr. f. Phys. **57,** 545, 1929.
35. **Nordheim, L.:** Ann. d. Phys. **9,** 607 u. 641, 1931.


X

36. **Meißner, W.:** Ztschr. f. Phys. **38,** 647, 1926.
37. **Grüneisen, E. u. Goens, E.:** Ztschr. f. Phys. **44,** 615, 1927.
38. **van Liempt, J. A.:** Aafscheiding von Wolfraam, Verlag Muuses 1930.
39. **Koref, E.:** Ztschr. f. Elektrochemie **28,** 511, 1922.
40. **van Arkel, A. E.:** Physica, **3,** 76, 1923.
41. **Meißner, W. u. Voigt, B.:** Ann. d. Phys. **7,** 910, 1930.
42. **de Haas, W. J. u. van den Berg, C. J.:** Comm. Leiden, 241 d.
43. **Kohler, M.:** Ann. d. Phy. **32,** 211, 1938; Naturwiss. **38,** 630, 1938.
44. **Norbury, A. L.:** Proc. For. Soc. Dez. 1920.
45. **Steiner, K. u. Fünfer, E.:** Aus den Berichten des VII$^{ten}$ Internatioialen Kältekongresses 1936.
46. **Lord Rayleigh:** Proc. Roy. Soc. London **156,** 350, 1936.
47. **Jaeger, W.:** Elektr. Meßtechnik, Verlag Barth, 296, 1922.
48. Siemens-Zeitschr. **18,** 8, 391, 1938.
49. **Julius u. Müller:** Ann. d. Phys. **1,** 613, 1929.
50. **Henning, F.:** Wärmetechnische Richtwerte, VDI-Verlag, S. 6—8, 1938.
51. **Justi, E.:** Ann. d. Phys. 983, 1931.
52. **Nernst, W.:** Ann. d. Phys. **36,** 395, 1911.
54. **Baber, W. G.:** Proc. Roy. Soc. London **158,** 383, 1937.
53. **de Haas W. J. u. de Boer:** Physica I, 609, 1934.
55. **Borelius, G.:** Handb. d. Metallphys. Bd. I, erster Teil, S. 251, Leipzig, 1935.
56 **Justi, E. u. Scheffers, H.:** Phys. Zeitschr. **16,** 591, 1938.
57. **de Haas, W. J. u. van Alphen, P. M.:** Comm. Leiden, 225 a.
58. **Meißner, W. u. Voigt, B.:** Ann. d. Phys. **7,** 795, 1930.
59. **de Haas, W. J. u. Blom, J. W.:** VII. Congrès international du Froid. La Haye, S. 219, 1936.

## Lebenslauf.

Als Sohn des Finanzdirektors Fazlollah Foroud und seiner Frau Aschraf wurde ich, Assad Foroud, am 5. 5. 1910 in Teheran (Iran) geboren, besuchte das Gymnasium in Mesched sowie die staatliche polytechnische Schule zu Teheran und kam im März 1927 nach Deutschland. Hier arbeitete ich vom April 1927 bis zum Oktober 1928 bei der A. E. G. praktisch und studierte anschließend bis zum Oktober 1932 an dem Hindenburg-Polytechnikum zu Oldenburg Elektrotechnik. Nach der dort im Oktober 1932 bestandenen staatlichen Ingenieurprüfung (Fachabitur) setzte ich mein Studium fort: zunächst 3 Semester (November 1932 bis März 1934) an der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg und vom April 1934 bis Juni 1938 an der Universität zu Berlin. Die vorliegende Arbeit begann ich 1937 und schloß sie im Dezember 1938 ab.

An der Technischen Hochschule hörte ich Vorlesungen in der Mathematik, Physik und Technik u. a. bei den Herren Professoren: Hertz, Josse, Kucharski, Orlich, Rothe und Westphal. An der Universität hörte ich Vorlesungen über Physik bei den Herren Professoren und Dozenten von Laue, Debye, Henning, Justi, Kohler, Orthmann, Stuart und Vahlen, über Mathematik bei den Professoren Bieberbach und Schmidt.